

形態制御金属ナノ粒子創生に向けた  
可視光照射クエン酸銀水溶液中の  
六角板銀ナノ粒子形成過程の解明

橋口 和弘

2018年2月

筑波大学大学院博士課程  
数理物質科学研究科博士論文  
博士(工学)

形態制御金属ナノ粒子創生に向けた  
可視光照射クエン酸銀水溶液中の  
六角板銀ナノ粒子形成過程の解明

橋口 和弘  
物性・分子工学専攻

# 要旨

金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による特徴的な光吸収を示すことから、色材を始めとして、太陽電池、光触媒、表面増強ラマン、生物学的診断等、様々な応用が期待されている。ここで、LSPR の特性は、金属種だけでなく、ナノ粒子形態に大きく依存する。球形では、その自由電子密度によって LSPR 吸収が決定されるが、形態を板状、ロッド、十面体、ワイヤー、キューブ、双錐等の非球形状とすることで、その大きさによって LSPR による振動モードが変化し、光吸収領域を制御することができる。特に Ag では、Au や Pt とは異なり、可視光を網羅した吸収領域の制御が可能であり、且つ電気抵抗率が低く効率的な LSPR 吸収ができるといった利点がある。一方で、Au や Pt よりもイオン化傾向が高く酸化されやすいことから、安定性の低さが懸念される。従って、広範な領域への応用を目指すためには、形態の揃った非球形銀ナノ粒子を安定的に合成する手法の確立と、その形成機構解明、及び形成後の非球形粒子の安定性の評価が求められる。

2001 年ノースウェスタン大学の Mirkin グループにより予め還元剤添加により作製された球形ナノ粒子に、クエン酸を保護剤として可視光照射をすることで板状銀ナノ粒子を作製可能であるといった現象が見出された。この手法は seed-mediated photoconversion method (SMPC 法)として知られるようになり、これを契機に、SMPC 法を用いた可視光照射による非球形銀ナノ粒子形成手法に着目した研究事例が数多く報告されるようになった。

一方で、我々の研究室の先行研究において、 $\text{NH}_3(132\text{mM})$  添加したクエン酸銀水溶液 ( $6.6\text{mM}$ )へ LED 素子による単色光照射を行うことによって、球形の種を必要とせず銀イオン状態から 6 角板銀ナノ粒子が直接的に形成される現象が見出された。この手法は、予め球形の種を必要とせず、クエン酸が保護剤としてだけでなく還元剤として機能する。従って、SMPC 法より簡便、且つ強力な還元剤や UV 光照射を必要としないため有用であると考えられた。

先行研究では、可視光照射クエン酸銀水溶液中で 6 角板銀ナノ粒子が形成されるには照射量にしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在すること、そして  $\Phi_{\text{thres}}$  以上の照射量で厚さ  $t \sim 8\text{nm}$  の 6 角板銀ナノ粒子が照射光エネルギー( $E_{\text{ir}} = 1.98 \sim 2.46\text{eV}$ )に依存した辺長( $D_{\text{hex}} = 20 \sim 50 \text{nm}$ )で形成される可能性が示唆されていた。しかしながら、 $\Phi_{\text{thres}}$  以前の段階における前駆状態は明らかになっておらず、照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )、作製温度、溶液濃度等の作製条件が非球形銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響や、形成された 6 角板の安定性についても調査されていなかった。

そこで、本研究では、光照射クエン酸銀水溶液中で形成される非球形銀ナノ粒子形成機構の全容解明、及びその安定性の評価から多岐に渡る応用への可能性を見出すことを目的とし研究を行った。

まず、6角板形成における $\Phi_{\text{thres}}$ 未満の前駆状態に関して、紫外可視吸光度測定及び透過型電子顕微鏡観察像だけでなくX線小角散乱測定からも調査された。いずれの結果においても $\Phi_{\text{thres}}$ 未満では明確な形態を有した粒子を確認する事は出来なかったが、照射量しきい値 $\Phi_{\text{thres}}$ 近傍から異方性を有した板状の成長核が形成されることが示唆された。

加えて、溶液濃度を変えた実験から $\text{Ag}^+$ の絶対量ではなく、SCと $\text{NH}_3$ の濃度比が最終生成物及び非球形銀ナノ粒子形成機構に大きな影響を及ぼすことが分かった。特に、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 12\sim 20$ の領域では板状の核の平面成長が促進され、6角板が単分散的に形成される。また、可溶限界である $\text{NH}_3/\text{SC} = 8$ では、3角板状の多面体の凝集物が確認されたことから、3角板状の成長核から6角板へと成長する可能性もあり、これが4面体と6角板、それぞれに分岐していくことも考えられる。従って、初期の化学状態として $\text{Ag}^+$ 、クエン酸、 $\text{NH}_3$ の複合体の存在が示唆された。

また、溶液濃度や作製温度を制御することで、6角板だけでなく、10面体多重双晶粒子の創生も可能であることが明らかとなった。また、そのプロセスとして6角板及び10面体が $\Phi_{\text{thres}}$ 以上で $E_{\text{ir}}$ によってLSPR励起されるようなサイズになるとエッジ、コーナーでの電場集中が生じ、粒子の成長が抑制されるようなモデルを提唱した。

この10面体の前駆状態に関しては、3-4節から $E_{\text{ir}} = 2.34\text{eV}$ では形の整った10面体が形成されなかったことから、10面体の元となると考えられる4面体や多重双晶を含む球状の成長核は $E_{\text{ir}} > 2.34\text{eV}$ で形成されることが示唆された。これらの結果から、 $E_{\text{ir}}$ が成長核形態及び形成率に大きな影響を及ぼしていることを示された。

最後に、6角板銀ナノ粒子を応用するために、作製後の6角板銀ナノ粒子の安定性も調査した。その結果、 $\text{Ag}^+$ や $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の反応物をほぼ含まない水分散媒中において、6角板銀ナノ粒子は静電反発によって酸化や凝集の生じない高い安定性を持つことが示唆された。さらに、陰イオン中での安定性や劣化を防ぐような粒子設計、分散媒の影響も検討し、多岐に渡る応用への可能性を広げた。

# 目次

第1章	序論	- 1 -
1-1	自然を参考にして発展してきたテクノロジー	- 1 -
1-2	ナノテクノロジー	- 2 -
1-3	金属ナノ粒子	- 3 -
1-3-1	金属ナノ粒子とは	- 3 -
1-3-2	金属ナノ粒子の光学特性	- 6 -
1-3-3	ナノ粒子形状と局在表面プラズモン共鳴吸収	- 10 -
1-4	金属ナノ粒子の作製法	- 12 -
1-4-1	核生成・成長	- 13 -
1-4-2	金属ナノ粒子の形態制御	- 16 -
1-4-3	金属ナノ粒子の形態制御における界面活性剤の役割	- 18 -
1-4-4	単色可視光還元による金属ナノ粒子の作製及びその形態に及ぼす照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響	- 21 -
1-5	光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子	- 22 -
1-5-1	単色可視光照射による三角板、六角板銀ナノ粒子の形成の発見	- 22 -
1-5-2	単分散的な六角板銀ナノ粒子形成条件の最適化	- 24 -
1-5-3	六角板銀ナノ粒子形成機構	- 25 -
1-6	本研究の目的	- 28 -
第2章	実験方法	- 29 -
2-1	銀ナノ粒子作製法	- 29 -
2-1-1	クエン酸銀試料の作製	- 29 -
2-1-2	クエン酸銀水溶液の調製及び単色光照射による銀ナノ粒子作製法	- 30 -
2-1-3	非球形銀ナノ粒子の分離・精製	- 32 -
2-2	試料評価法	- 33 -
2-2-1	紫外可視吸光光度計	- 33 -
2-2-3	X線小角散乱測定	- 34 -
第3章	銀ナノ粒子形成過程	- 36 -
3-1	光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子に及ぼす照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響	- 36 -
3-1-1	各単色光照射後のクエン酸銀水溶液に対する吸収スペクトルと形態	- 36 -
3-1-2	六角板銀ナノ粒子形成における照射量しきい値( $\Phi_{thres}$ )	- 40 -
3-1-3	局在表面プラズモン共鳴(LSPR)励起による粒子成長抑制モデル	- 43 -

3-2	光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子の前駆状態	49
3-2-1	照射量しきい値近傍( $\Phi_{\text{thres}}$ )及びそれ以上における UV-vis スペクトル及び TEM 観察	49
3-2-2	X線小角散乱(SAXS)測定による粒子形態及び前駆状態の評価	54
3-2-3	本節のまとめ	61
3-3	溶液濃度が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響	63
3-3-1	SC 濃度一定で、 $\text{NH}_3$ 濃度を変化させた場合	65
3-3-2	濃度比を一定に保った状態で全体の濃度を減少させた場合	68
3-3-3	$\text{NH}_3$ 濃度一定で、SC 濃度を減少させた場合	74
3-3-4	板状粒子の平面成長	79
3-3-5	本節のまとめ	81
3-4	作製温度が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響	82
3-4-1	$\text{Ag}^+$ の還元速度低下による高 $\Phi$ での10面体多重双晶粒子形成	82
3-4-2	10面体が形成されやすい条件下における照射光エネルギー( $E_L$ )の影響	86
3-4-3	本節における実験結果のまとめ	91
3-5	界面活性剤が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響	92
3-5-1	光照射前に PVP 水溶液をクエン酸銀水溶液に添加した場合	93
3-5-2	六角板銀ナノ粒子形成後に PVP 水溶液を添加した場合	98
3-5-3	本節のまとめ	100
3-6	六角板及び10面体銀ナノ粒子形成過程	101
3-6-1	照射光エネルギー( $E_L$ )が六角板銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響	101
3-6-2	六角板銀ナノ粒子形成機構に及ぼす溶液濃度の影響	103
3-6-3	六角板及び10面体銀ナノ粒子形成機構に及ぼす作製温度の影響	105
3-6-4	本章の結論	106
第4章	六角板銀ナノ粒子の安定性とその応用	108
4-1	光照射クエン酸銀水溶液の遠心分離・精製により作製された六角板銀ナノ粒子水分散媒に対する経時安定性の評価	109
4-2	生理食塩水の濃度相当の NaCl 水溶液の添加が六角板銀ナノ粒子水分散媒に及ぼす影響	115
4-3	六角板銀ナノ粒子の安定性に及ぼす分散媒の影響	119
4-4	本章の結論	120
第5章	総括	121

5 - 1 総括.....	- 121 -
参考文献 .....	- 124 -
研究業績 .....	- 133 -
謝辞.....	- 136 -

# 第1章 序論

---

## 1-1 自然を参考にして発展してきたテクノロジー

人類は自然から多くの事を学んだ。現在に至るまで、光合成の効率や生体分子のエネルギー移動や電子の移動効率、ココナッツやスイカの水貯蔵の効率等を凌ぐ技術は存在しないし、犬の嗅覚受容器でさえもどんな感知器より優れた感度を持つ[1]。何十億年もの間、自然は、外部環境に適応するために多様に変化してきた。そのようにして創られた理想的な構造は、我々の学問を進歩させていく上で重要な示唆を与え、テクノロジーの発展にも大きく寄与してきた。

実際に、日本の新幹線を例にとると、その形状は空気抵抗を軽減するために、カワセミの嘴の形を参考にしており、騒音防止のために鼻の風切り羽根の仕組みが応用されている。

さらに小さい構造を例にとると、直径  $5\mu\text{m}$  程度のクモの糸は、ナイロンより高い伸縮性、鉄鋼よりも高い強度を有する。このような特性に着目し、採取した蜘蛛から、クモ糸を作る DNA を分析[2]・改良する事で、人工クモ糸を創生し、実際に繊維とすることに成功している例もある。この素材は、自動車や飛行機の部品だけでなく、紫外線への耐久性もあることから宇宙服への応用も期待されている。

このように、身近な場所で目にする生物の構造にも、様々なテクノロジーの発展のために参考となるヒントが隠れており、マクロな構造だけでなくミクロな構造の制御、即ちナノテクノロジーが材料特性の制御には必要不可欠である。



## 1-2 ナノテクノロジー

ナノテクノロジーとはナノメートル(10億分の1メートル)サイズで物質を操作・制御する技術の総称である。10億分の1という比率を身近な例を用いて示すと、地球の大きさを基準としたときの10億分の1は、ビー玉に相当し、ヒトの平均的な身長を基準としたときの10億分の1は細胞中のDNA分子の幅に相当する。このようにナノの世界は至極小さい。

[3]

ナノテクノロジーは、エレクトロニクス、情報、バイオ、化学工業、医療、材料など広範な産業分野の基盤に関わることから、21世紀における最重要技術の一つとして捉えられている。2000年1月、米国のクリントン大統領は一般教書演説で、ナノテクノロジーの研究開発のための予算を増やすことを明言し、それらの重要性に関して、”鉄鋼よりも10倍強く、しかも1/4の比重の材料、国会図書館の情報を収容できる角砂糖程度の大きさの記憶素子、細胞数個程度の段階の癌を早期検出する装置”等の実例を挙げることで示した[4]。これを契機とし、ナノテクノロジーは世界的な時流に乗った。

以上より、ナノテクノロジーは前途洋々な科学技術のように思える。しかし、一方でこれらの実現のためには、原子・分子の配列をナノスケールで自在に制御する技術の開発とそれらに関する学術的知識の集積が必要不可欠である。次節では、金属ナノ粒子を例にナノテクノロジーの歴史を振り返り、その特異な特性に関して詳細に述べる。

## 1-3 金属ナノ粒子

### 1-3-1 金属ナノ粒子とは

金属ナノ粒子とは、一般に縦、横、高さのうち少なくとも1次元が1~100nmの範囲にある金属の微小粒子を指す。[5]金属の大きさがナノ領域まで微細化されると、大きさが数 $\mu\text{m}$ 以上であるバルク金属とは異なる光学特性を示すことが知られている。

そのような物性を示す代表的なものとして、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR)による近赤外・可視光域での強い光吸収が挙げられる。例えば、球形の金ナノ粒子、銀ナノ粒子の分散体ではそれぞれ赤色、黄色を呈する。その応用例としては、ヨーロッパでは、4世紀頃からリュクルグスカップ等のガラスの着色に金や銀の球形ナノ粒子が利用されてきた。17世紀には、金ナノ粒子が陶器やステンドグラスに使用されるようになってきた。また、日本の伝統工芸品である江戸切子にも金、銀、銅のナノ粒子が含まれ、鮮やかな色彩を呈する。このような着色剤としての利点は、他の有機顔料や無機顔料と比較して、形態を揃える且つ安定的に分散させることで高耐久性と高彩度の両立が可能であることである。現在では、単なる顔料としてだけでなく、選択性の高い化学反応触媒[6-13]としての利用や、インフルエンザや妊娠検査薬等のバイオマーカーの呈色材[4][14]、老化の原因となる活性酸素種の1つである $\text{H}_2\text{O}_2$ の高感度比色検出[15]、DNAをナノ粒子に修飾させることによる血清中のタンパク質の比色検出[16][17]、癌細胞のイメージング[18]等の医療診断分野や、食品安全性試験[19]や水質計測[20]のための比色センサーへの応用も盛んに行われており、学際的に研究が推進されている。

金属ナノ粒子の光学応答材料への応用例としては、光照射下において金属ナノ粒子表面で生じるプラズモン電場を用い、その表面に存在する色素を励起することで、表面増強ラマン散乱(Surface-enhanced Raman Scattering)[21-27]や太陽電池[28][29]、光触媒[30-32]としての応用が可能である。また、光照射に対して非線形応答をするため、光スイッチ機能[4][33]を持たせることが可能であり、多岐に渡る応用が期待されている。

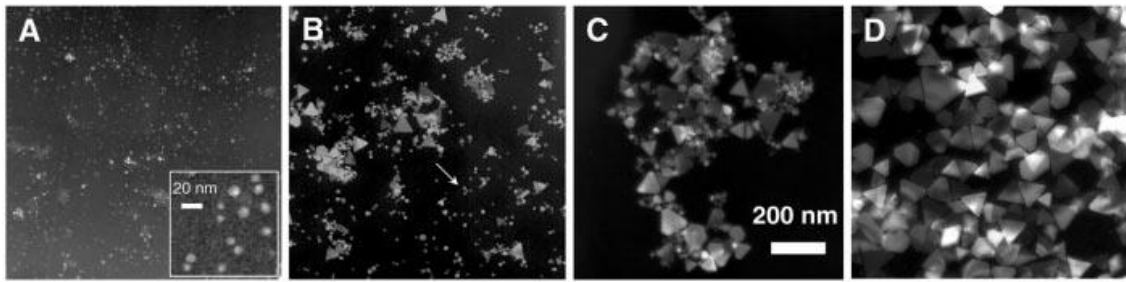
これらの応用への大きな課題として、LSPRによる光吸収波長、即ちLSPRを励起するエネルギー( $E_{\text{LSPR}}$ )の制御が挙げられる。金属ナノ粒子の $E_{\text{LSPR}}$ を決定する主な要因として、構成元素、粒子サイズ、粒子形状がある。その他に、周囲媒体の屈折率や会合状態にも依存する。ここで、全ての金属元素が近赤外・可視光と相互作用してLSPRの励起が生じるわけではない。Cu, Ag, Auなどの1価の貴金属は、最外殻のs軌道に電子が一つだけ入り、その内側が閉殻構造を取っている。そのため最外殻電子は原子核からの束縛を受けにくい状態にあり、外部電場の影響を受けやすくプラズマ振動を起こしやすい元素といえる。しかしながら、球状粒子の場合、プラズモン共鳴吸収波長及び $E_{\text{LSPR}}$ はほぼ自由電子密度によって決定され、Cu(500nm, 2.5eV 近傍)、Ag(400nm, 3 eV 近傍)、Au(530nm, 2.3eV 近傍)である。そして、これらより高波長・低エネルギー領域に吸収を持つ元素はほとんどない。

また粒子サイズによる吸収領域の変化は、Au ナノ粒子を例にとると、粒径 20nm から 80nm まで変化しても吸収領域は 535nm(2.32eV)から 575nm(2.16eV)とあまり大きく変化することはない。[34]

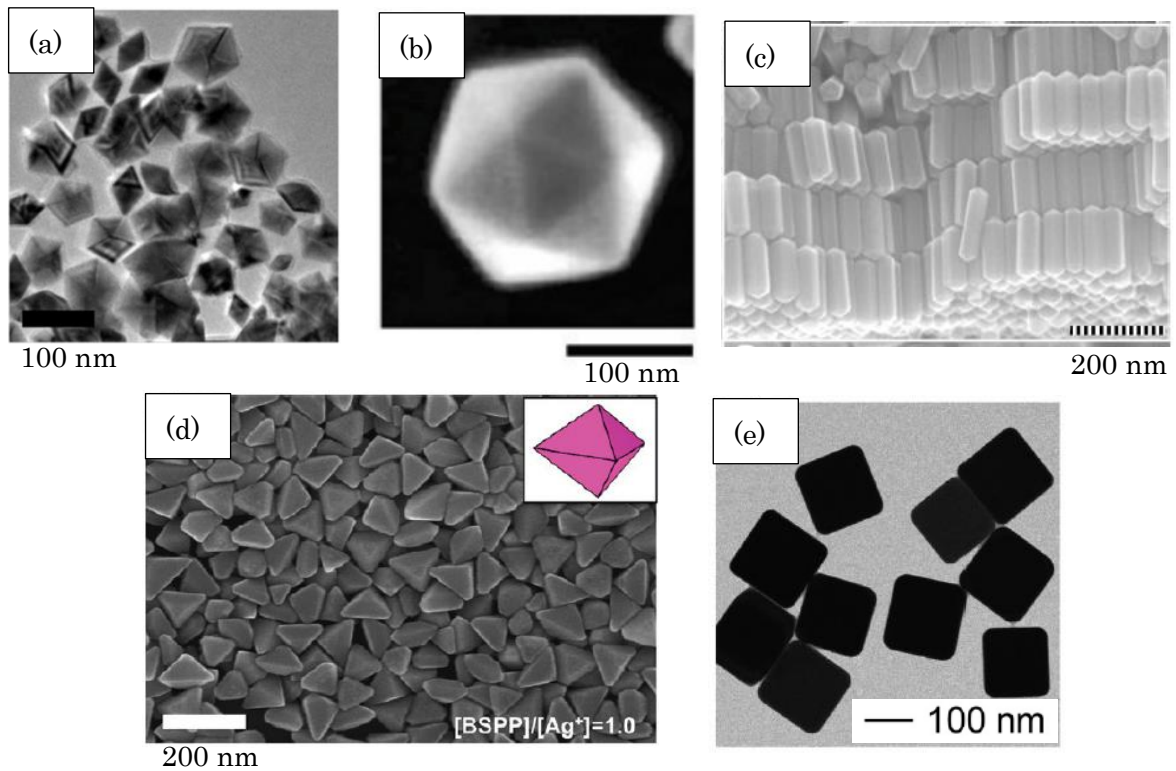
そのため現在、LSPR の吸収領域を制御するのに有効な手段として、コア・シェル型や表面分散型の複合ナノ粒子[35][36]、板状[37-76]、ロッド状[26][59][60][73][77]、キューブ[21][60][78-81]、棒状[82][83]、双錐[84][85]、10 面体[23-25][60][61][72][77][86-92]、20 面体[92][93]等の非球形ナノ粒子の開発や、その安定性の評価が行われている。複合ナノ粒子では、Au コア/Cu シェル型複合ナノ粒子のシェル層の膜厚を制御することで、吸収波長が 525nm から 620nm まで変化することが報告されている。[94]非球形ナノ粒子においては、板状銀ナノ粒子のサイズ変化により、470nm から 1200nm 以上と幅広く吸収波長を制御できる[40]ことが報告されており、更なる発展が期待されている。

また、それらと類似した手法により、ワイヤー状[95][96]、ベルト状[66]、ライス状[82][97]銀ナノ粒子の作製法の確立や特性評価も推進されている。これらのナノ粒子に関しては、その異方性の高さからサイズを揃えることが困難であるが故に、LSPR 吸収領域の制御には不向きであるが、上記の非球形ナノ粒子を作製する上で、結晶学的に重要な示唆を与える。

参考として、Figure 1 及び Figure 2 に各グループによって作製された非球形銀ナノ粒子(板状、10 面体、20 面体、ロッド、双錐、キューブ)の代表例を示した。



**Figure 1** ノースウェスタン大学の Mirkin グループ[37]によって、先駆的に見出された可視光による非球形銀ナノ粒子の形成。A から D にかけて 40W の蛍光灯による光照射時間(A.0 時間, B.40 時間, C.55 時間, D.70 時間)の経過に伴い、球形ナノ粒子が徐々に三角板へと変化していく様子を示している。[37]



**Figure 2** 各グループで作製された非球形銀ナノ粒子の代表例。(a)10 面体[23]の透過型電子顕微鏡(TEM)像、(b)20 面体の走査型電子顕微鏡(SEM)像[92]、(c)ロッドの SEM 像[26]、(d)双錐の SEM 像[84]、(e)キューブの TEM 像[21]。

### 1-3-2 金属ナノ粒子の光学特性

物質が特定の振動数の可視光を強く吸収、或いは反射すると、特有の色を呈する。金属中の自由電子には、集団で振動する”プラズマ振動”と呼ばれる励起状態が存在する。プラズマとは、電子、イオン等が自由に動ける状態を指し、プラズマ振動は、多数の電子の集団運動である。そのため電場との相互作用が大きく、金属中においては重要な励起である。そして金属ナノ粒子では、サイズの微小化や電子状態の変化等によりバルク金属とは異なる光応答が観測される。

ここで、金属の誘電率を密度  $n$  の自由電子ガスモデルから求める。自由電子の質量を  $m$  とし、時間的に振動する電場  $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$  を加えたとして、電子の平均速度  $\langle v(t) \rangle$  を用いて、次の運動が成り立つ。

$$m \frac{d \langle v(t) \rangle}{dt} = -eE(t) \quad (\text{式1-1})$$

このとき、電子の移動に伴い生じる電流密度は(式 1-2)で与えられる。

$$j(t) = -en \langle v(t) \rangle = i \frac{e^2 n}{m\omega} E(t) \quad (\text{式1-2})$$

(数式 2)を Maxwell 方程式に代入すると、(式 1-3)が得られる。

$$\frac{1}{\mu_0} \text{rot} B(t) = j(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial E(t)}{\partial t} = \left( -\frac{e^2 n}{m\omega^2} + \varepsilon_0 \right) \frac{\partial E(t)}{\partial t} = \varepsilon(\omega) \frac{\partial E(t)}{\partial t} \quad (\text{式1-3})$$

係数比較により、誘電率の振動数変化は(式 1-4)、(式 1-5)ように与えられる。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (\text{式1-4})$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m}} \quad (\text{式1-5})$$

ここで(式 1-5)で定義される $\omega_p$ はプラズマ振動数と呼ばれ、通常バルク状態の金属では紫外線の振動領域(銀の場合 330 nm 程度)となる。

次に、このプラズマ振動の意味を別の視点から考える。ここで、金属中に振動数 $\omega$ で振動する電荷があると仮定し、その電荷を $\rho(r,t)$ と定義すると、それによって生じる電場 $E(r,t)$ は Poisson 方程式(式 1-6)を満たす。

$$\epsilon(\omega)\text{div}E(r,t) = \rho(r,t) \quad (\text{式1-6})$$

一方、分極電荷密度を $\rho'(r,t)$ と置くと、(式 1-7)のように書き換えられる。

$$\epsilon(\omega)\text{div}E(r,t) = \rho(r,t) + \rho'(r,t) \quad (\text{式1-7})$$

(式 1-7)より、(式 1-8)を得る。

$$\frac{\rho(r,t)}{\rho'(r,t)} = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon(\omega)} \quad (\text{式1-8})$$

(式 1-8)より、 $\epsilon(\omega) = 0$ となる振動数、即ち $\omega = \omega_p$ では分極電荷密度が無限大となり、この振動数で自由電子の共鳴運動が生じることを示している。この電荷密度の振動がプラズマ振動である。

プラズマ振動数では電子密度が共鳴定期的に振動するため、 $\omega_p$ の電場との相互作用は非常に強いと期待されるが、バルク金属中では光によってこれを励起することはできない。なぜなら、Poisson 方程式(式 1-6)からも分かるように、プラズマ振動によって発生する電場は縦波(疎密波)であり、横波である光とは相互作用しないからである。しかし、これは物質の大きさが光の波長と比較して十分に大きいときの場合であり、光の波長と同程度若しくはそれ以下の大きさの系では様相が異なる。縦波と横波の違いは、波数ベクトルと電場が平行であるか垂直であるかであるが、波数ベクトルが明確に定義できるのは、一様な無限系

中のみである。従って、大きさの影響が無視できないような有限系では縦波と横波を明確に定義できなくなり、プラズマ振動と光が相互作用するようになる。

Figure 3 のように光の波長よりも小さい粒径の金属ナノ粒子を仮定すると、ナノ粒子近傍では光の電場  $E_0(t)$  の振幅は一定であるとみなすことができる。ゆえに、金属ナノ粒子内部の電場  $E_i$  は  $E_i = E_0 + E_d$  と表すことができる。この電場によって、金属ナノ粒子内の自由電子が集団的に運動することによって分極  $P(t)$  が生じる。この分極によって形成される金属ナノ粒子表面での反電場は、(式 1-9)となる。

$$E_d(t) = -N \frac{P(t)}{\epsilon_0} \quad (\text{式1-9})$$

ここで、 $N$  は反電場係数で、試料の形に依存するが、球形の場合は  $1/3$  である。分極  $P(t)$  は  $E_0(t)$  のみでなく、 $E_0(t)$  と  $E_d(t)$  の和で決まり、光の振動数を  $\omega$  とすると(式 1-10)となる。

$$P(t) = \{\epsilon(\omega) - \epsilon_0\} \{E_0(t) + E_d(t)\} \quad (\text{式1-10})$$

(式 1-9)、(式 1-10)より、分極は(式 1-11)で与えられる。(ただし、球形を仮定し  $N = 1/3$  とした。)

$$P(t) = \frac{3\epsilon_0\{\epsilon(\omega) - \epsilon_0\}}{\epsilon(\omega) - 2\epsilon_0} E_0(t) \quad (\text{式1-11})$$

(式 1-4)、(式 1-11)より、 $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_0$  即ち、 $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$  のとき、分極  $P(t)$  が非常に大きくなる事が分かる。このように、金属ナノ粒子では光によってプラズマ振動を誘起することが可能である。一般に、このような自由電子の集団的振動はプラズモンと呼ばれ、金属ナノ粒子の場合、プラズモンが伝搬せず、粒子表面に局在するため局在表面プラズモンと称される。

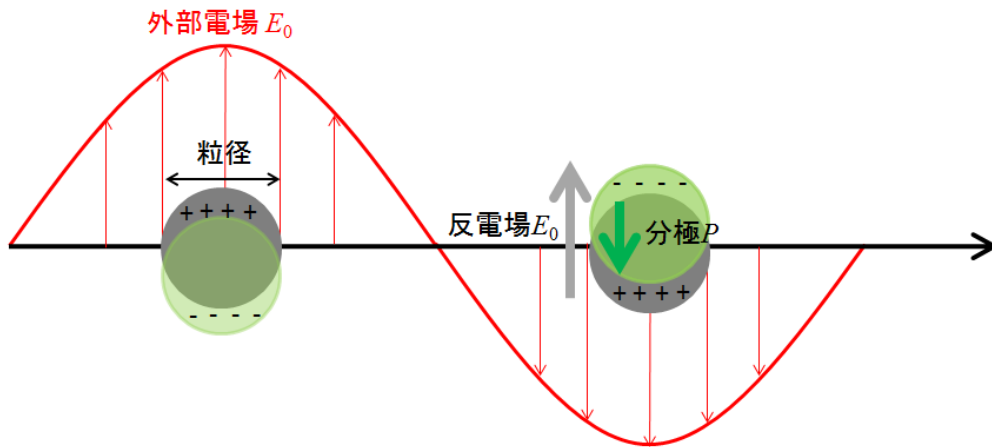


Figure 3 金属ナノ粒子の分極と反電場

以上に述べたように、金属ナノ粒子では光によって、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を誘起することが可能である。しかし、LSPRによる光の吸収とその強度に対するナノ粒子のサイズ依存性を求めるためには、表面散乱効果や量子サイズ効果、ナノ粒子の保護剤によっても変化するため、それらの影響を考慮する必要がある。ここでは、簡単のために、ナノ粒子とその周囲の媒質が共に均一で、バルクの誘電率で議論できる場合を仮定し、吸収強度を算出する Mie の理論によってその吸収に関して記述する。Mie の理論によると、光吸収は散乱断面積 $\sigma(\omega)$ に支配される。

$$\sigma(\omega) = 9\varepsilon_m^{3/2}V_0 \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) - 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{式1-12})$$

ここで、 $c$  は光速、 $\varepsilon_m$ は媒質の誘電率、 $V_0$ はナノ粒子の体積、 $\varepsilon_1(\omega)$ 、 $\varepsilon_2(\omega)$ はそれぞれナノ粒子の誘電率の実部と虚部を表している。従って、光の吸収波長は、ナノ粒子の構成元素、粒子径により変化する。ちなみに、本研究で対象とする銀ナノ粒子において、Mie 理論により推定される光吸収の中心波長は、球形の場合で 390~420 nm である。この際、銀ナノ粒子のサイズの増大に伴い、その半値幅の増大と長波長側へのピークシフトが生じる等の傾向が観測される。そして、粒径~1nm 以上のナノ粒子であれば金属としての性質を有し LSPR を誘起できる[98]ため、光吸収特性を調べる事で、系内に含まれる銀ナノ粒子の存在の有無、粒子サイズの推定が可能である。



### 1-3-3 ナノ粒子形状と局在表面プラズモン共鳴吸収

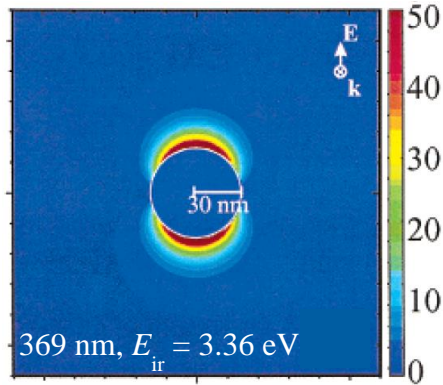
金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴の特性は、扱うナノ粒子の構成元素、粒子径によって変化する(前節参照: 1-3-2 金属ナノ粒子の光学特性)が、形状によっても大きく変化する。例えば、板状やロッド状の場合、その異方性から、エッジや先端部に電場集中が生じる等、プラズモンの様相が球の場合と大きく異なる。ナノ粒子の形状による電場分布の変化とそれに伴う LSPR 吸収特性の変化に関しては、離散化双極子法(DDA: Direct Dipole Approximation)や時間領域差分法(FDTD: Finite Difference Time Domain method)等により、理論的な数値解析が行われている。[98][100][101]

DDA とは、1973 年、Purcell と Pannypacker によって提案された研究対象を  $N$  個の点双極子(分極率 $\alpha$ )の立方格子状の要素に分割する手法である。[99]この  $N$  個の立方格子の配置には制約がなく、任意の組成、形状の粒子の光学特性を求めるのに有効な手法である。

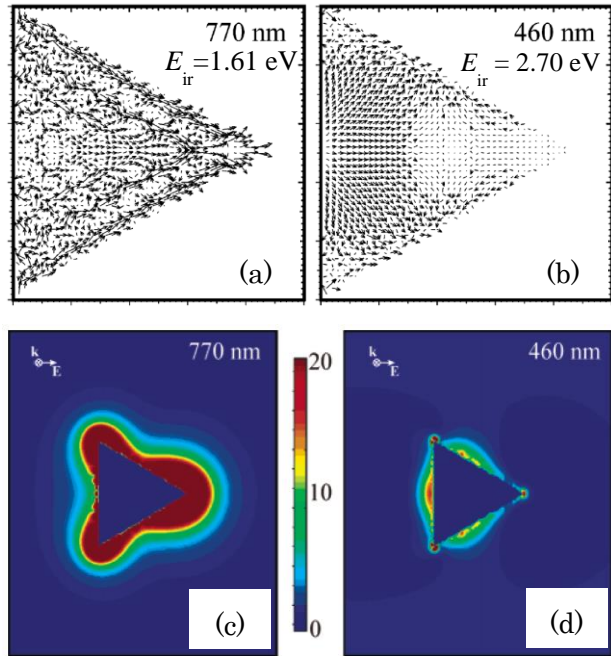
Kelly ら[100]は、DDA を用いることで、3 角板銀ナノ粒子における LSPR の特性を電場分布や粒子形状と吸光スペクトルの関係について論じている。Figure 4 は、真空中において、 $E_{ir} = 3.36$  eV で LSPR を励起したときの粒径 60 nm の球形銀ナノ粒子の周囲に形成される電場分布を示す。球形の場合、電場の方向に沿って (Figure 2 の場合には上下方向) 双極子プラズモン共鳴による電場が誘起され、それに伴い周囲の電場も上下部に比較的均等に増強されている。一方で、Figure 5 に辺長 100nm、厚さ 16nm の三角板銀ナノ粒子の電場分布を示す。Figure 5(a),(c)のように  $E_{ir} = 1.61$  eV で LSPR 励起が生じ、双極子的分極が形成されることが分かる。この双極子の形成により先端部分において電場が集中し、周囲の電場も 3 角板のエッジ部分で増強される。また、Figure 5(b),(d)のように、 $E_{ir} = 2.70$  eV でも LSPR が誘起されるが、この場合は四極子的分極が形成され、双極子的分極の場合と異なった周囲の電場の増強が引き起こされる。このような非等方的な電場分布によって、板やキューブ、ロッド状等の非球形金属ナノ粒子は LSPR 特性が球形の場合と大きく異なる。

Figure 6 に真空中における粒径 60nm の球形銀ナノ粒子の吸光スペクトル、Figure 7 に 3 角板銀ナノ粒子の吸収スペクトルをそれぞれ示す。球形の場合、360nm(3.44 eV)近傍に強い吸収ピークを示すのに対し、3 角板銀ナノ粒子は、750nm(1.65 eV)近傍と長波長(低エネルギー)側に強い吸収を示す。さらに、3 角板粒子のエッジ先端部が削れるにつれ、吸光ピーク位置は、低波長(高エネルギー)側にシフトする。

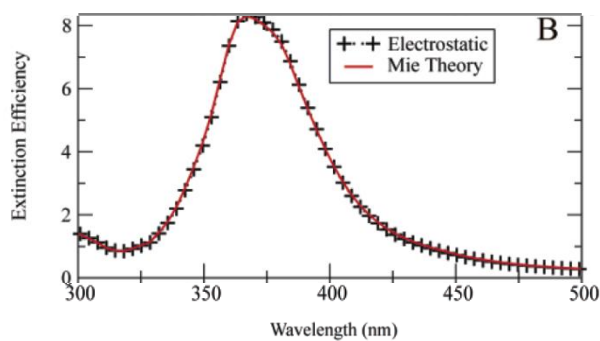
以上の DDA の計算結果からも示されているように、非球形銀ナノ粒子は、球形粒子よりも長波長(低エネルギー)側に吸収領域を有し、その LSPR 吸収は粒子形態に大きく依存する。



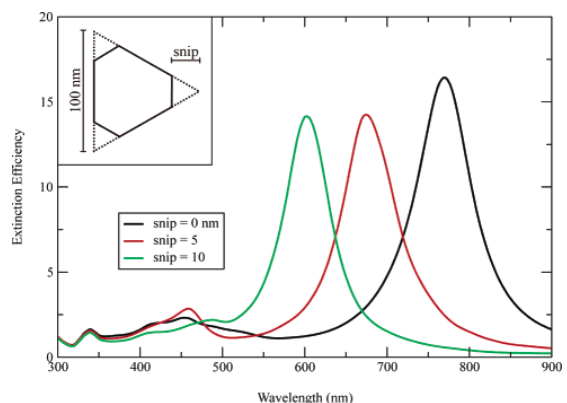
**Figure 4** 真空中において、 $E_{ir} = 3.36$  eV で LSPR を励起したときの粒径 60 nm の球形銀ナノ粒子の周囲に形成される電場分布。[100]



**Figure 5** 真空中において、辺長 100nm, 厚さ 16nm の三角板銀ナノ粒子の表面に生じる電場ベクトル(a)双極子,(b)四極子と、それぞれの条件における周囲に形成される電場分布(c),(d)。(a),(c)  $E_{ir} = 1.61$  eV 及び(b),(d)  $E_{ir} = 2.70$  eV。[100]



**Figure 6** 真空中における粒径 60 nm の球形銀ナノ粒子の LSPR 吸収スペクトル。[100]



**Figure 7** 真空中における 30 nm 及び 60 nm 三角板及び六角板銀ナノ粒子の LSPR 吸収スペクトル。[100]

## 1-4 金属ナノ粒子の作製法

前述したように、非球形金属ナノ粒子は球形粒子とは大きく異なる LSPR の特性を示す。そのため、光学、触媒、表面増強ラマン、医療診断等の分野の発展に貢献してきた。そして学術的にも大変興味深い。このような背景から、近年、非球形金属ナノ粒子を合成するために、様々な物理的手法・化学的手法が提案されてきた。

ナノ粒子の作製法は一般に「トップダウン法」と「ボトムアップ法」の 2 種類に大別される。「トップダウン法」とは即ち、バルクサイズの物質を加工により細分化することや、化学的、物理的に微細化する手法を指す。代表例として、液相レーザーアブレーションやボールミル等が挙げられる。しかしながら、これらの手法では、粒径 50 nm 以下のナノ粒子を合成することは困難であり、粒径分布が広がってしまうという欠点がある。一方、「ボトムアップ法」は分子レベルで均一に溶解した状態のイオン、原子、分子から核生成・成長の過程を経てナノ粒子を形成させる方法であり、作製条件の精確な制御によって核生成・成長の機構をコントロールし、数 nm から数 $\mu$ m のサイズのナノ粒子を効率的に得ることが可能である。

また、ボトムアップ法には、気相法、液相法、固相法があり、さらにそれぞれに物理的手法、化学的手法がある。

代表的な物理的手法には、基板上に 2 次元配置したラテックスの上から金属を真空蒸着させ、その後ラテックス球を除去することで非球形金属ナノ粒子を得る NSL(Nano Sphere Lithography)法があり、異方性形状を有する金属ナノ粒子を制御良く合成することができる。これに対し、化学的手法では組成や還元剤、還元方法、還元時間など、作製条件を制御することで、粒子形状、サイズ、生成量等の制御が可能であり、より多様性に富んでいることから、核形成・成長過程を緻密に制御できる可能性が期待される。

主な化学的手法として、熱による還元と光照射による還元を用いた手法がある。熱による還元では、板状、ロッド状、キューブ状等の様々な形状を有した粒子形成が報告されているが、大抵の場合は強い還元剤や高温での合成が必要とされる。一方で、光による還元手法は、比較的穏やかな条件下で合成が可能であることが利点として挙げられる。光による還元手法を用いた非球形ナノ粒子の作製は、2001 年、Mirkin らのグループによって、予め準備した球状銀ナノ粒子に可視光照射を行うことで、3 角板や 6 角板状の銀ナノ粒子が形成されるという報告[37]がなされて以来、盛んに研究が行われている。近年では、金、銀、パラジウム等の構成元素、界面活性剤、還元剤等の様々なパラメーターと、可視光・UV・放射線等の照射光を組み合わせることによる非球形銀ナノ粒子の合成手法が数多く報告されている。

その作製法は多岐に渡るが、特に化学的手法は、上記のような実験条件の多様性とその制御の容易さから、大量生産にも向いており工業的応用も期待される。ボトムアップ法による単分散なナノ粒子形成には、核生成・成長機構の制御に加え、形成されたナノ粒子の

凝集の抑制が重要な鍵となる。

#### 1-4-1 核生成・成長 [102][103][104]

ボトムアップ法におけるナノ粒子の形態制御に重要となる核生成・成長に関して後述する。核生成は、ある相の局所的な部分において、異なる相の小さな粒子が核として生じる現象であり、不純物や容器の壁、種結晶の存在下においてそれらが助けとなり、その表面上に選択的に核が形成される不均一核生成と、明らかな核生成部分のない均一な相から、相の全ての部分において同確率で核が形成される均一核生成がある。

ここでは、液相中における均一核生成を示す。過飽和状態の液相から、熱的揺らぎによってある確率で結晶の元となる球形の種(エンブリオ、または幼核と呼ばれる)が生じるとする。エンブリオは、隣接原子の配置が結晶に近い構造となっており、臨界半径より小さいと不安定で生成しても消滅してしまうが、臨界半径より大きくなると成長核となり安定化され成長する。

ここで、エンブリオの半径を  $r$  とすると、自由エネルギー変化  $\Delta G(r)$  は次のように与えられる。

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{式1-13})$$

$\sigma$  は表面エネルギー、 $\Delta G_v$  は核生成の駆動力を示す。

過飽和な液相に半径  $r$  の球状のエンブリオが生成する場合を仮定すると、 $\Delta G_v$  は、結晶核における 1 分子の体積  $v$ 、過飽和溶液の濃度  $C$ 、飽和溶液の濃度  $C_0$  を用いて次式で与えられる。

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{v} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{式1-14})$$

(式 1-13) と (式 1-14) より、

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{式1-15})$$

ここで、(式 1-15)の右辺第 1 項は、過飽和状態の液相からエンブリオが析出することによる自由エネルギーの減少を示し、第 2 項は析出されたエンブリオの表面による界面エネルギーの増加を示す。ゆえに、 $\Delta G(r)$ はエンブリオの粒径に大きく依存する。 $\Delta G(r)$ が極大となる半径  $r$  を臨界半径  $r^*$ 、このときの核を臨界核と呼称する。式を微分して極値を示すときの条件から  $r^*$ は得られる(式 1-16)。

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma v}{kT \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)} \quad (\text{式1-16})$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT)^2 \ln^2\left(\frac{C}{C_0}\right)} \quad (\text{式1-17})$$

Figure 8 より、 $r < r^*$ において、エンブリオの半径  $r$  が小さくなる方向で、 $\Delta G(r)$ は減少する。従って、これらのエンブリオは消滅する。一方で、 $r > r^*$ においては、エンブリオの半径  $r$  の増加に伴い、 $\Delta G(r)$ は減少するのでエンブリオが安定化し、核生成・成長が生じる。また、このような核生成・成長は、障壁の高さ $\Delta G^*$ が小さい程、生じやすい。

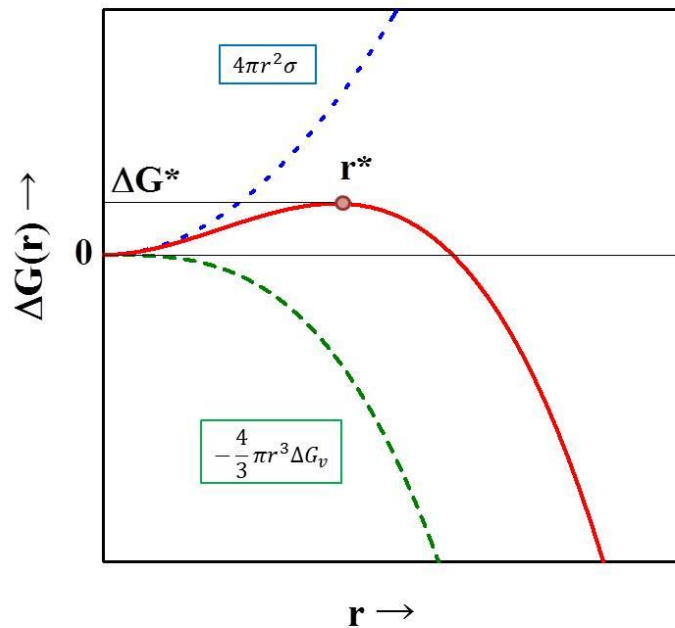


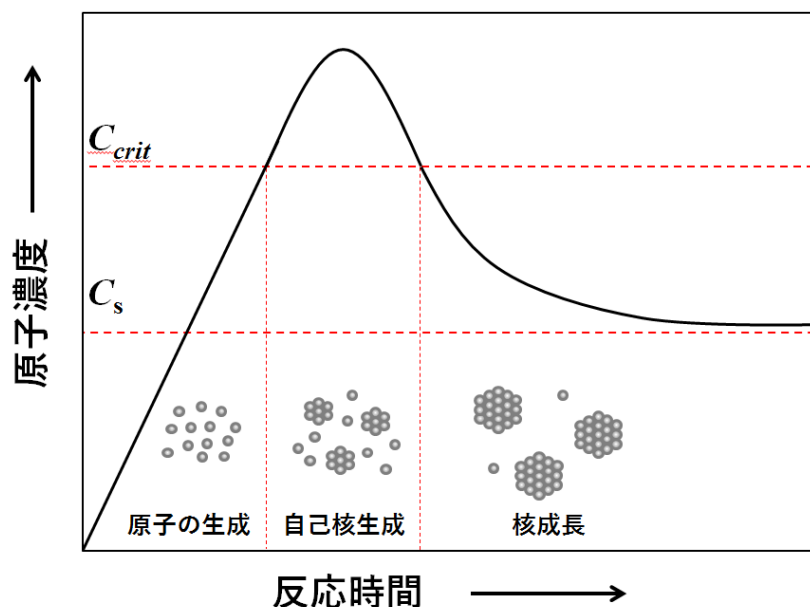
Figure 8 エンブリオの生成エネルギー

前述したように、核生成・成長の過程を制御できれば、形成されるナノ粒子の数密度、粒径をコントロールできる。ここで、単分散なナノ粒子の形成機構を説明するものとしてラメール(La Mer)モデルがある(Figure 9)。[104]

Figure 9 において、横軸は反応時間、縦軸は溶液中の溶質原子濃度を示す。反応時間の増加に伴い、溶液中の溶質原子の濃度が増加し、臨界核生成濃度( $C_{crit}$ )を超えると核生成により、エンブリオが形成される。エンブリオは、 $r < r_c$ の大きさでは過飽和状態の溶液と平衡状態にあり、生成と消滅を繰り返す。しかし、臨界核よりも大きいもの( $r > r_c$ )が形成されると、平衡状態が崩れ、エンブリオは成長核となり結晶成長していく。やがて、溶質原子の消費が供給よりも大きくなることで、 $C_{crit}$ 以下となると、核生成が起こらなくなる。以降ナノ粒子の数密度の増加は起こらず、核成長のみが生じる。やがて、溶質原子の濃度はその材料の溶解度( $C_s$ )と等しくなる。ゆえに、核生成を極短時間のうちに終了させ、その後核生成が生じないようにすれば、粒径の揃ったナノ粒子の形成が可能である。

しかしながら、実際のナノ粒子作製においては個々の核成長速度が小さく、核生成期が長くなるため、ラメールモデルのみでの単分散化を図ることは困難である。そこで他の制御法との併用が行われる。例えば、ナノ粒子の保護剤、分散剤となる吸着性の高い界面活性剤を添加することで、核生成から一定の時間を経て保護剤・分散剤の吸着が完了し、成長が停止する。結果として、最終的に得られるナノ粒子の粒径が揃うようになる。こうした界面活性剤は同時にナノ粒子を安定的に分散させることで、粒子の凝集を抑制する作用

も担うため有用である。その他には、作製温度[89]や pH[40][84]の制御等により核生成速度を制御すること等も挙げられる。



**Figure 9** ラメールダイアグラム。(  $C_s$  ,  $C_{crit}$  はそれぞれ使用する材料の溶解度、臨界核生成濃度を示す。)

#### 1-4-2 金属ナノ粒子の形態制御[102]

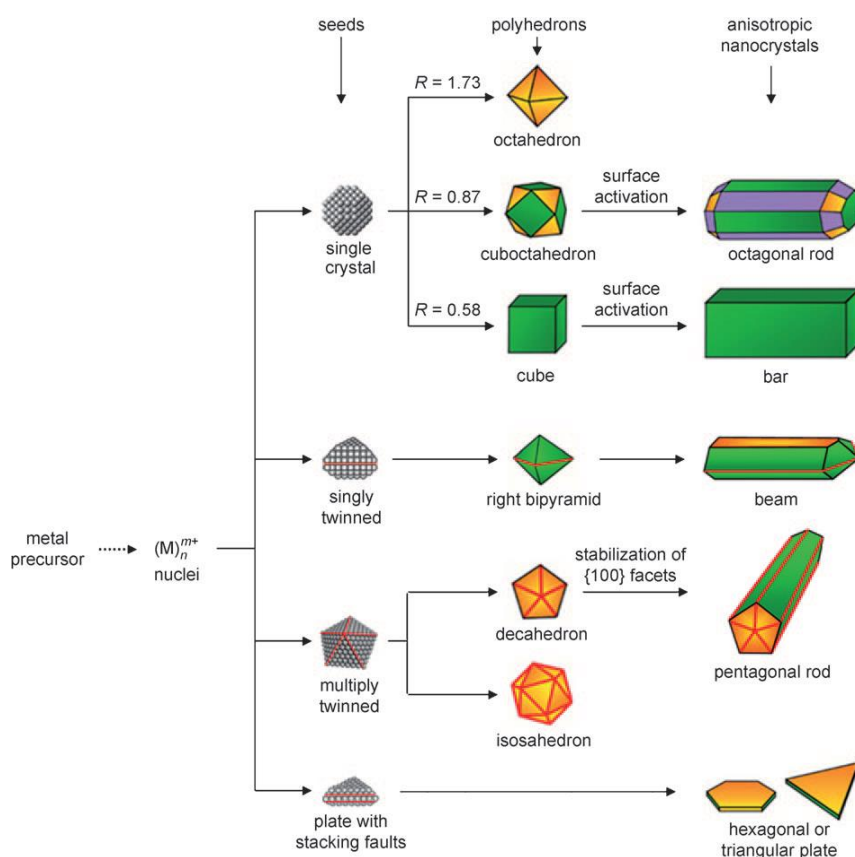
過飽和状態の溶液から臨界核以上の大きさの結晶核が形成されると、それらはよりエネルギー的に安定な構造をとる。換言すれば、全自由エネルギーが小さくなるような形態のナノ粒子が創生される。一般に、LSPR 吸収を示す Au, Ag, Cu, Pt のような fcc 構造の貴金属ナノ粒子の場合、特定面を安定化する粒子保護剤等の導入がなければ、界面自由エネルギーは結晶面に依存し、 $\{110\} > \{100\} > \{111\}$  の順で小さくなる。加えて、単結晶核の場合、比表面積を小さくするために、球状に近い構造をとろうとする。そこで、全自由エネルギーの観点から、fcc 単結晶ナノ粒子の最安定構造として、ウルフ多面体が知られている。ウルフ多面体は、 $\{111\}$  面の割合が 81.4% となる切頂八面体であり、文献の標準的な値  $\gamma_{100}/\gamma_{111} = 1.2$  を使うと得ることができる。[4]

実際には、特定面の界面エネルギーを低下させるナノ粒子保護剤の導入や、積層欠陥を内包する多結晶核の生成により、Figure 10 に示すような様々な形態のナノ粒子が得られることが知られており、Xia らのグループ[105]では、単結晶だけでなく、単一双晶、多重双

晶等を含む多結晶から構成される核も形成されることが報告されている。

具体的には、Figure 10 より、単結晶の成長核からは、ウルフ多面体に近い{111}面と{100}面が露出した立方八面体が形成される。また、各結晶面の成長速度を制御することで、立方体や正八面体形状のナノ粒子が形成され、その後、特定面を安定化させる界面活性剤添加等により、選択的な核成長を生じさせることで棒状や八角形の断面を持ったロッド状粒子の創生も可能である。一方で、多結晶の成長核からは、双錐、十面体、二十面体、三角板、六角板等も得られる。

このように、特定の結晶核を選択的に形成し成長させることや、特定の結晶面に選択吸着する添加剤等の導入により成長方向を制御する事でナノ粒子形態を制御できる。



**Figure 10** ワシントン大学 Xia グループ[105]より提唱されている fcc 金属のナノ粒子における反応機構の概念図。ここで、緑・橙・紫はそれぞれ{100}面、{111}面、{110}面を示している。[105]



### 1-4-3 金属ナノ粒子の形態制御における界面活性剤の役割

非球形銀ナノ粒子形成において重要な役割を担うのが、界面活性剤である。ナノ粒子の特定の結晶面に吸着する界面活性剤を添加することで、特定の結晶面、結晶軸方向への粒成長を抑制することが可能である。このことから、各結晶面の成長速度をコントロールすることで、相対的に遅い成長速度の面の表面割合が大きくなる。このように、ナノ粒子の晶癖を制御することで、立方体、ロッド、板状などの異方性ナノ粒子の創生が可能であり、結果として得られるナノ粒子の形態も揃えることが可能である。また、界面活性剤は同時にナノ粒子の凝集を防ぐ役目も果たす。ゆえに、望みの形態を有したナノ粒子の創生には、界面活性剤の選択が肝心である。

金属ナノ粒子の安定的な形成を目的として、これまでクエン酸が頻繁に使用されてきた。クエン酸を使用した金属ナノ粒子の合成は、1973年 Frenz[107]の報告が端を発した。Frenzの手法では、クエン酸を用いた金属イオンの還元によって粒子径を制御し、単分散な金属ナノ粒子を作製することが可能である。この方法では、クエン酸が還元剤としてだけでなく分散剤としても作用するため、他の界面活性剤等を必要とせずにナノ粒子を安定に分散させることができることが利点である。

また、クエン酸は、板状ナノ粒子の安定的な形成にも重要な役目を果たすことが知られている。クエン酸は、板状粒子の作製において、板状粒子の底面である{111}面に選択的に吸着し、厚さ方向への成長を抑制する役割を担う(Figure 11)[38]。この選択的な{111}面への吸着に関して、Zhangら[43]は、クエン酸が2つのカルボキシル基を有した構造であることに起因していると提唱しており、実際に、クエン酸だけでなく2つのカルボキシル基を持つコハク酸エステルやシトラマル酸リアーゼをキャッピング剤として用いることで、高収率な板状ナノ粒子の作製に成功している。



Figure 11 クエン酸の{111}面に対する選択的な吸着と板状粒子の異方性成長[38]

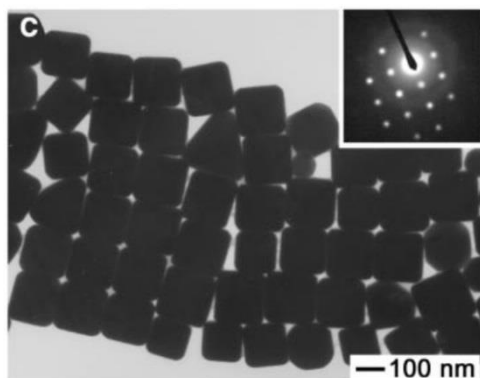
ポリビニルピロリドン (Polyvinylpyrrolidone : PVP)もナノ粒子の作製のために幅広く用いられる界面活性剤の一つである。PVPは、酸素原子や窒素原子がナノ粒子に吸着し、安定化の働きをすることが知られている。

例えば、ポリオール法(ポリオール溶媒と金属塩の加熱還流でナノ粒子を作製する手法)においてAgやPdの結晶核の{100}面に対して強く吸着する傾向を有する。例えば、{111}

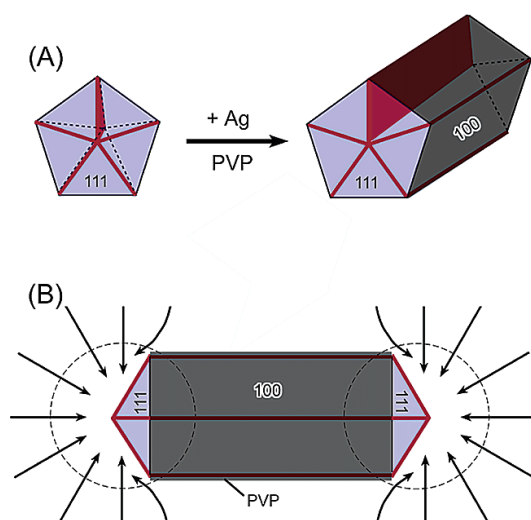
面と{100}面から成る単結晶八面体ナノ粒子に作用させると、{100}面に優性的に PVP が吸着するため、{111}面よりも相対的に{100}面の成長速度が遅くなり、{100}面のみが露出した立方体ナノ粒子が形成される。[78][79]また、十面体ナノ粒子に PVP を作用させた場合、{100}面への選択吸着により、 $\langle 111 \rangle$ 方向への選択的な成長が促され、側面に{100}面が露出したロッドやワイヤー形状となることも報告されている(Figure 12)。[108][109]

また、PVP とクエン酸の両方を銀ナノ粒子の安定化剤として用いた系では、光還元によって、十面体多重双晶粒子の単分散的に形成に成功している。[84][87]ちなみに、十面体多重双晶粒子の構造は、{111}面が表面に露出した 5 つの正 4 面体単結晶が、1 辺を共有する形で合体したものである。各 4 面体は隣接する 2 つの{111}双晶面を有している。Figure 15 に理論的な十面体多重双晶粒子の構造を示す。幾何学的に 2 つの{111}双晶面の間の角度は、 $70.53^\circ$  であり、{111}双晶面を共有することで 5 つの正 4 面体を合体させると、 $7.35^\circ$  の隙間が生じる。この隙間は隣接した原子間隔を広げることによって埋め合わせされる。そのような結合距離の伸長は、4 面体の境界における不規則領域と同様に内部格子歪みを生む。[105][106]

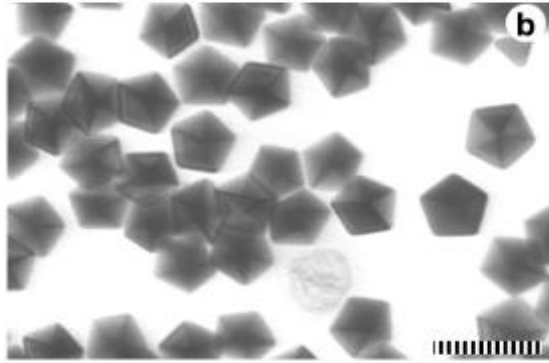
このように、ナノ粒子の形態制御のために界面活性剤を使用した報告は数多くあり、出発材料の組成や望みの粒子形状によって選択され有効に用いられる。



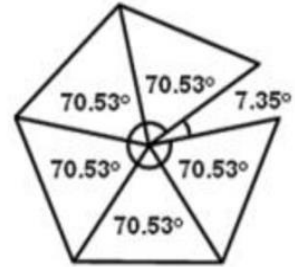
**Figure 13** 立方体銀ナノ粒子の TEM 観察像。挿図は立方体の一面に対して垂直に電子ビームを照射したときのディフラクションパターンを示す。[78]



**Figure 12** PVP を界面活性剤として用いたナノロッド及びナノワイヤーの形成機構。(A) 十面体多重双晶粒子からのナノロッドへの成長機構。(B) $\langle 111 \rangle$ 方向への選択的な成長を表した略図。矢印は{111}面への原子の選択的な付与を示す。[108]



**Figure 14** 十面体多重双晶粒子の TEM 観察像。スケールバーは 100nm を示す。クエン酸と PVP を安定化剤として光還元により作製された。[84]



**Figure 15** 理論的な十面体の構造。 $\{111\}$  双晶面の間角度は、 $70.53^\circ$  であり、5つの正4面体を合体させると、 $7.35^\circ$  の隙間が生じる。[105]

#### 1-4-4 単色可視光還元による金属ナノ粒子の作製及びその形態に及ぼす照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響

単色可視光照射による光還元では、光が単に還元のために用いられるだけでなく、その照射光エネルギー( $E_{ir}$ )によって LSPR を誘起するような形状・サイズのナノ粒子が形成されるという数多くの報告[23][74][87-89]があり非常に興味深い。(Figure 16)一例として、Wang ら[23]は、 $E_{ir} = 2.47 \text{ eV}$  (503 nm)において、作製温度  $40^\circ\text{C}$ で板状粒子、 $20^\circ\text{C}$ で十面体多重双晶粒子の単分散的な作製に成功している。特筆すべきところは、十面体多重双晶粒子の形成は、 $E_{ir} = 2.47 \text{ eV}$  (503 nm)では生じるが、 $E_{ir} = 2.10 \text{ eV}$  (590 nm)では起こらないということである。これに関して、 $E_{ir} = 2.10 \text{ eV}$  (590 nm)は、十面体多重双晶銀ナノ粒子の成長核の LSPR 吸収ピーク位置から、少し低エネルギー側(高波長側)にずれていることを一因としており、 $E_{ir}$  と創生される粒子形状や大きさに相関があることを示唆している。さらに、Wang ら[89]は、 $E_{ir}$  と作製温度を精確に制御することで、板状銀ナノ粒子と十面体多重双晶銀ナノ粒子を作り分け(Figure 17)、その形成機構に関しても論じている。また、Zhang ら[74]は、600nm( $E_{ir} = 2.07 \text{ eV}$ )~750nm( $E_{ir} = 1.65 \text{ eV}$ )の照射光を用いることで、 $E_{ir}$  によってサイズ選択的な銀ナノロッド(長径:  $600 \pm 20 \text{ nm} \sim 750 \pm 20 \text{ nm}$ )の合成に成功している。このように、非球形銀ナノ粒子合成には、LSPR 励起を誘発する  $E_{ir}$  が非常に重要な因子となる。しかし、異なる形状であっても粒子サイズで LSPR 励起が生じる  $E_{ir}$  は重なってくる場合もある。そのため、単分散的な非球形銀ナノ粒子創生のためには、同時に界面活性剤や作製温度[23][89]等、他の条件を緻密且つ精確に制御する必要がある。

以上より、光照射還元法は、比較的穏やかな反応系で、非球形銀ナノ粒子を形成することが可能であり、作製条件をコントロールすることによって形態を制御できる。特に単色可視光照射の場合、照射する光の波長・ $E_{ir}$  で LSPR 励起が生じる形態の非球形銀ナノ粒子の創生に適しており、その選択が肝となる。

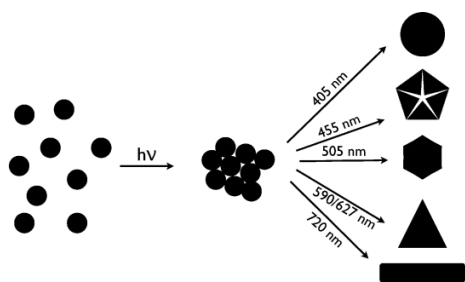


Figure 16 単色可視光照射による非球形銀ナノ粒子の形態制御の概略図。[88]

Wavelength	478 nm	503 nm	523 nm	590 nm
Temperature				
5°C				
10°C				
20°C				
30°C				
40°C				

Figure 17 作製温度と  $E_{ir}$  を制御することによる銀ナノ粒子形態制御の一例。[89]

## 1-5 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子

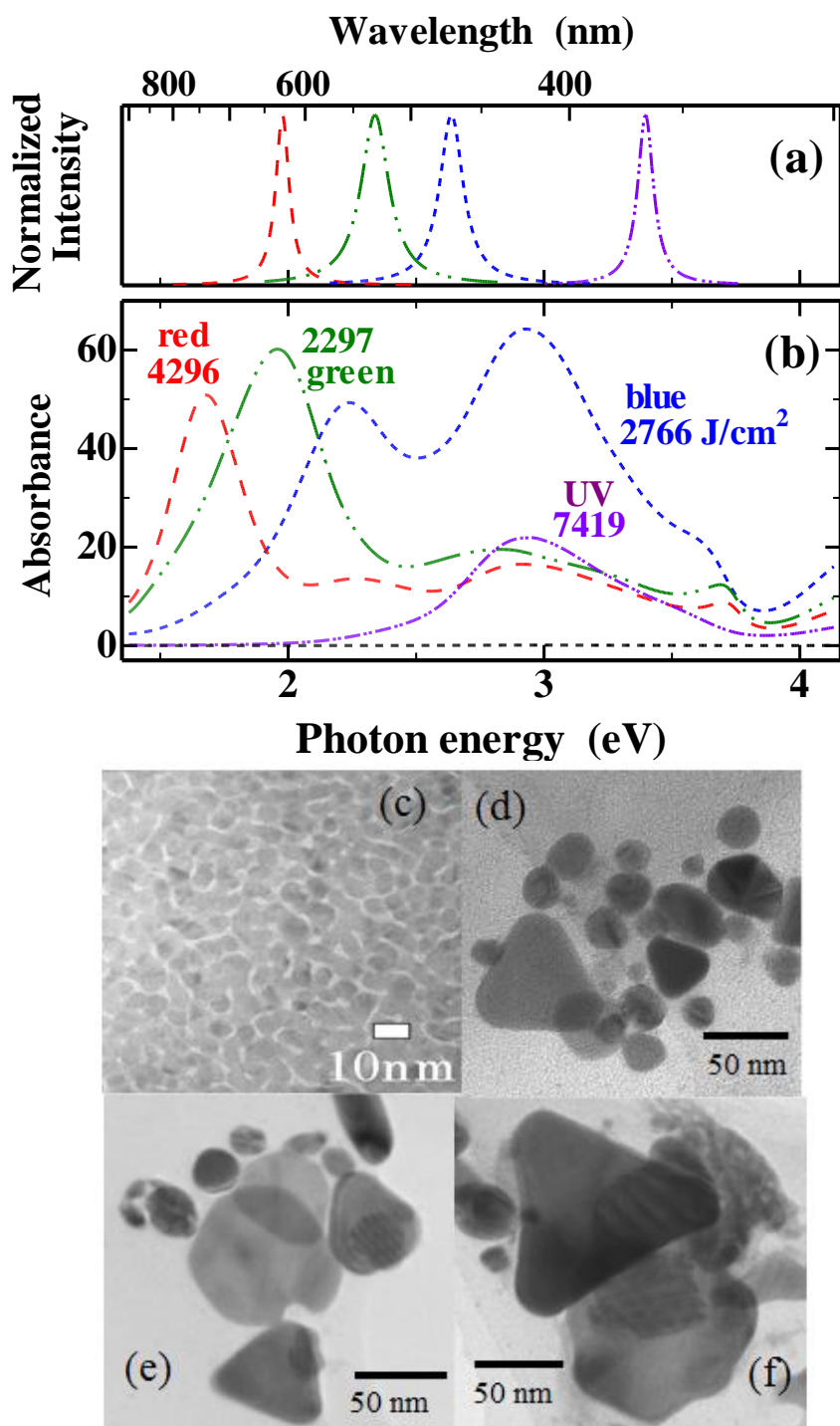
前述したように、クエン酸は還元剤としてだけでなくナノ粒子の保護剤としての役割を有することから新たに界面活性剤を導入する必要がないという利点がある。従来の非球形銀ナノ粒子の作製法としては、seed-mediated photoconversion(SMPC)法が主流である。この方法では熱還元やレーザーアブレーション法等の様々な手法で予め作製した球形銀ナノ粒子(粒径数 nm)を出発原料とし、さらに光照射や界面活性剤を用いることで板状や 10 面体、ロッド状の非球形銀ナノ粒子を形成させる。

これに対して、前田ら[110][112]は  $\text{NH}_3$  添加したクエン酸銀水溶液への LED 素子による単色可視光照射により、銀イオン状態から直接的に 3 角板や 6 角板銀ナノ粒子を形成できることを発見した。この手法は、予め出発材料として球形粒子を必要としないため、工学的に有用で学術的にも興味深い。

### 1-5-1 単色可視光照射による 3 角板、6 角板銀ナノ粒子の形成の発見

Figure 18 に、前田ら[110][112]によって、形成された光照射後のクエン酸銀水溶液の紫外可視吸光(UV-vis)スペクトル及び透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。Figure 18(a)には、各照射 LED 素子の発光スペクトルを示しており、それぞれの照射中心エネルギー( $E_{ir}$ )は、UV( $E_{ir} = 3.4\text{eV}$ ), blue( $E_{ir} = 2.64\text{ eV}$ ), green( $E_{ir} = 2.34\text{ eV}$ ), red( $E_{ir} = 1.98\text{ eV}$ )である。Figure 18(b)には、これらの LED 素子を用いて、クエン酸銀水溶液(6.6 mM)の UV-vis スペクトルを、Figure 18(c)-(f)に Figure 18(b)のそれぞれの UV-vis スペクトル溶液に対応する TEM 像を示す。UV 光( $E_{ir} = 3.4\text{eV}$ )照射では、Figure 18(b)より 3.1eV 近傍に球形ナノ粒子由来の吸光が観測され、Figure 18(c)より粒径 10nm 程度の球形銀ナノ粒子が形成された。

一方で、単色可視光照射では、Figure 18(b)に示すように、3eV 近傍の球形銀ナノ粒子由来の吸光だけでなく、低エネルギー側にピークが出現し、Figure 18(d)-(f)に示すように球形ナノ粒子以外に 3 角板や 6 角板の形成が確認された。そして、 $E_{ir}$  が小さい程、非球状粒子由来のピークが低エネルギー側に出現し、大きなサイズの板状粒子が形成される傾向が見られた。Figure 18(d)-(f)より、blue( $E_{ir} = 2.64\text{ eV}$ )で辺長 60nm の 3 角板、辺長 30nm の 6 角板、green( $E_{ir} = 2.34\text{ eV}$ )で辺長 50nm の 3 角板、辺長 40nm の 6 角板、red( $E_{ir} = 1.98\text{ eV}$ )で辺長 100nm の 3 角板等が観察された。しかしながら、どの  $E_{ir}$  においても 3eV 近傍の吸光が大きく観測され、TEM 像からもそのサイズ分布はかなり大きい。それに加え、銀ナノ粒子形成のために長時間(凡そ 200 時間)の光照射を行っていた。

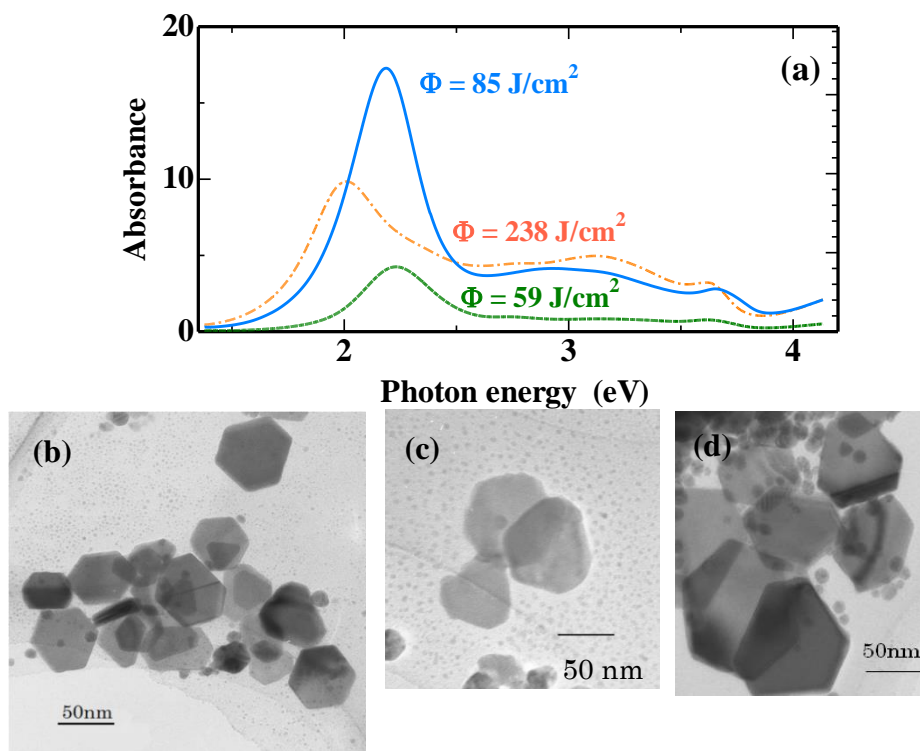


**Figure 18** (a) UV( $E_{ir} = 3.4$  eV)、blue( $E_{ir} = 2.64$  eV)、green( $E_{ir} = 2.34$  eV)、red( $E_{ir} = 1.98$  eV)それぞれの LED 素子の発光スペクトル。(b)各 LED 素子で一定の照射量( $\Phi$ )まで光照射を続けた際の UV-vis スペクトル、(c)-(f) (b)のそれぞれのスペクトルに対応する TEM 像(c)UV 光( $\Phi = 7419$  J/cm<sup>2</sup>)、(d)blue 光( $\Phi = 2766$  J/cm<sup>2</sup>)、(e)green 光( $\Phi = 2297$  J/cm<sup>2</sup>)、(f) red 光( $\Phi = 4296$  J/cm<sup>2</sup>)。

## 1-5-2 単分散的な六角板銀ナノ粒子形成条件の最適化

前田ら[110][112]によって確認された手法を用い、大村ら[110][113]は、銀ナノ粒子を様々な条件で作製し、且つ光照射位置による照射強度の分布が小さくなるような実験条件で光反応場の均質化を量り、六角板銀ナノ粒子の単分散的な形成及び六角板形成の最適条件の探索を行った。具体的に、UV-vis スペクトルの詳細な解析と TEM を用いた形態観察による評価により、恒温槽内 36°C 中、溶液濃度(クエン酸銀: 6.6mM、NH<sub>3</sub>: 132mM)の条件で光照射することが六角板銀ナノ粒子形成における最適条件として妥当であると結論付けた。本手法では、いずれの  $E_{ir}$  においても 24 時間(照射強度一定: 2.36 mW/cm<sup>2</sup>、 $\Phi = 204$  J/cm<sup>2</sup>) 以内で六角板由来の吸光が確認されることから、前田ら[110][112]と比較して六角板の単分散化だけでなく、効率的な六角板形成に成功した。

Figure 19 に大村[113]によって形成された六角板銀ナノ粒子の試料溶液に対する UV-vis スペクトルと TEM 像の代表例を示す。それぞれ cyan ( $E_{ir} = 2.46$  eV)、green ( $E_{ir} = 2.34$  eV)、amber ( $E_{ir} = 2.19$  eV) 光によって光照射され、そのピーク位置は 2.19 eV、2.23eV、2.01 eV であり。観察された TEM 像から求められる六角板の平均辺長( $D_{hex}$ )は、30nm、41nm、61nm であった。しかしながら、それ故に前田ら[110][112]も示していたように  $E_{ir}$  と  $D_{hex}$  の間に相関があることが示唆された。しかしながら、採取したサンプル数や解析した六角板の標本数は少なく  $E_{ir}$  が六角板形成機構に及ぼす影響についても詳細に分かっていなかった。



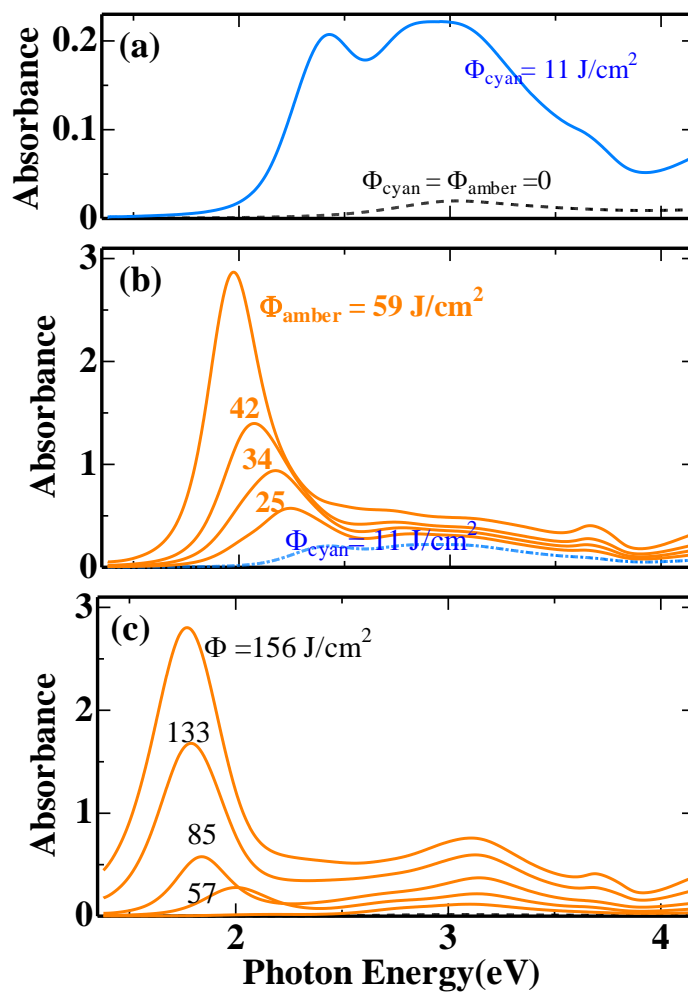
**Figure 19** 各  $E_{ir}$  によって光照射された NH<sub>3</sub> 添加(132 mM)クエン酸銀水溶液(6.6 mM) に対する(a) UV-vis スペクトル及び(b)各スペクトルの試料溶液に対する TEM 像。[113]

### 1-5-3 6角板銀ナノ粒子形成機構

大村ら[110][113]は、6角板銀ナノ粒子形成機構に関して、クエン酸銀 6.6mM,  $\text{NH}_3:132$  mM, 作製温度 36°Cにて、6角板形成には、1.9eV(652 nm)以上の  $E_{\text{ir}}$ が必要なことを見出した。また、UV-vis スペクトルから、6角板形成には照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在し、 $\Phi_{\text{thres}}$ 未満の潜伏期間において、エンブリオとなる前駆状態の存在を示唆した。

ここで、ある  $E_{\text{ir}}$  の光で $\Phi_{\text{thres}}$  程度の予備光照射をした試料に対して引き続いて、それよりも低い  $E_{\text{ir}}$ 、即ち $\Phi_{\text{thres}}$  の大きい光で照射を行った実験において、6角板由来の吸光ピーク ( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )が出始める $\Phi$ が相対的に小さくなることから、エンブリオは  $E_{\text{ir}}$ によらず共通している可能性を示した。その一例として、Figure 20 に、cyan( $E_{\text{ir}} = 2.46$  eV)光照射を $\Phi_{\text{thres}}$  近傍 (cyan の場合、 $\Phi_{\text{thres}} \sim 13$  J/cm<sup>2</sup>)までした後に、引き続き amber 光( $E_{\text{ir}} = 2.1$  eV)照射した場合と、amber 光(2.1 eV)照射のみで光照射を行った場合の UV-vis スペクトルの照射量依存性の結果を示す。Figure 20 (a)に未照射クエン酸銀水溶液のスペクトル(黒破線)と、cyan 光照射を $\Phi_{\text{thres}} \sim 11$  まで行ったスペクトル(青実線)をそれぞれ示す。Figure 20 (a)より、青実線では  $E_{\text{ir}}$  近傍に少しピークが観測される。この溶液に引き続き amber 光照射を行った Figure 20 (b)では、amber 光における $\Phi_{\text{thres}} \sim 50$  J/cm<sup>2</sup> よりも大幅に低い $\Phi$ (25 J/cm<sup>2</sup>)で  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  が明瞭に観測された。一方で、amber 光照射のみで光照射を行った場合は、やはり  $\Phi = 57$  J/cm<sup>2</sup> まで、光照射を行わないと  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  は観測されなかった。同様の傾向は、UV ( $E_{\text{ir}} = 3.4$  eV)  $\rightarrow$  green (2.34 eV)、cyan (2.46 eV)  $\rightarrow$  amber(2.1 eV)、cyan(2.46 eV)  $\rightarrow$  red(1.9 eV)でも確認された。この結果は、 $E_{\text{ir}}$ によらない共通の前駆粒子が $\Phi_{\text{thres}}$  までの 6角板形成前段階に形成されていることを示唆する。





**Figure 20** NH<sub>3</sub> 添加(132 mM)クエン酸銀水溶液(6.6 mM)の UV-vis スペクトルに対する照射量依存性。(a) 黒破線は、未照射クエン酸銀水溶液の吸光に対応し、青色実線は cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )照射の際の 6 角板形成のための照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )近傍である  $\Phi = 11 \text{ J/cm}^2$  まで照射を行った溶液に対するスペクトル。(b) cyan 光を  $\Phi_{\text{cyan}} = 11 \text{ J/cm}^2$  照射の試料に引き続いて amber 光( $E_{\text{ir}} = 2.1 \text{ eV}$ )照射したときの UV-vis スペクトルの照射量変化 (c) amber 光のみを照射したときの UV-vis スペクトルの照射量変化。[113]

以上のことを踏まえ、大村らが、提唱した六角板銀ナノ粒子形成モデルを Figure 21 に示す。まず、光還元によって 3.0 eV 近傍に僅かな吸光を示す前駆粒子が形成される。この段階では  $E_{tr}$  によらず共通の前駆粒子であり、この前駆粒子がある数密度形成されると、 $E_{tr}$  の共鳴的な作用により、サイズ選択的な集積・合体が生じて六角板銀ナノ粒子が形成される。大村らの考察は非常に示唆深く、本研究を遂行する上で、六角板銀ナノ粒子形成機構解明の有用な手掛かりとなった。

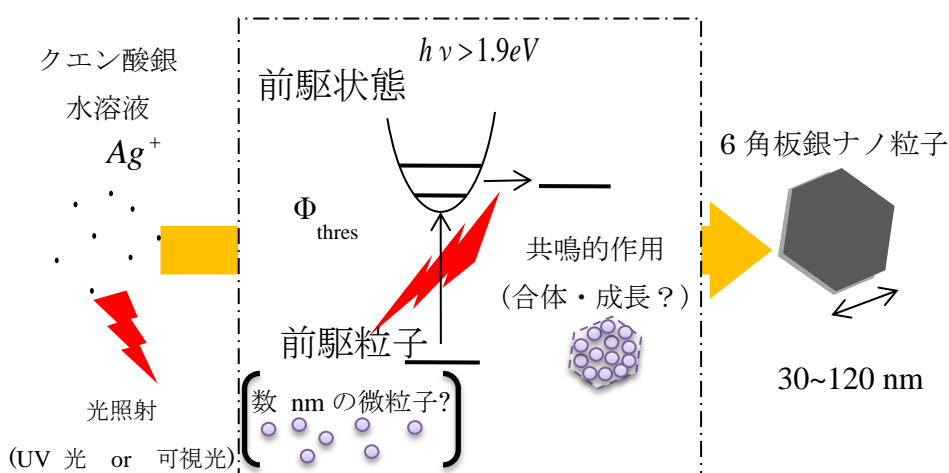


Figure 21 大村らが提唱した六角板銀ナノ粒子形成モデル。[113]

## 1-6 本研究の目的

前節に示したように、先行研究[110][112][113]では、単色可視光照射クエン酸銀水溶液中で六角板銀ナノ粒子が形成されるには照射量にしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在すること、そして $\Phi_{\text{thres}}$ 以上の照射量で六角板銀ナノ粒子が照射光エネルギー( $E_{\text{ir}} = 1.98\sim 2.46\text{eV}$ )に依存した辺長( $D_{\text{hex}} = 20 \sim 50 \text{nm}$ )で形成される可能性が示唆されていた。しかしながら、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以前の段階におけるエンブリオや化学状態に関しては明らかになっておらず、照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )、作製温度、溶液濃度等の作製条件が非球形銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響や、形成された六角板の安定性についても調査されていなかった。

そこで、本論文では、単色可視光照射クエン酸銀水溶液中で形成される非球形銀ナノ粒子形成機構の全容解明と安定性の評価から多岐に渡る応用への可能性を見出すことを目的とした。

具体的には、3-1節において、光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子の形成機構に照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )がどのような影響を及ぼすか調査することで、その核形成・成長過程を論じた。

3-2節では、X線小角散乱(SAXS)測定を用いて、これまで未解明であった六角板形成のための照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )未満に形成される前駆状態の探索を行った。

3-3~3-5節では、各作製条件に着目し、クエン酸銀(SC)及び $\text{NH}_3$ の溶液濃度や、高分子界面活性剤であるPVPの添加、作製温度、pH等が形成機構に銀ナノ粒子形態とその形成機構に与える影響を総合的に精査した。

4章では、応用に向けて形成された六角板銀ナノ粒子の安定性を各条件で調査することで、凝集や酸化の生じない粒子設計を目指した。

以上から、我々の溶液系における核生成・成長過程を新たに提唱し、且つ形成された六角板銀ナノ粒子の安定性を精査することを目的とした。

## 第 2 章 実験方法

---

### 2-1 銀ナノ粒子作製法

#### 2-1-1 クエン酸銀試料の作製 [110][111][113]

前述したように非球形銀ナノ粒子形成において、銀ナノ粒子の保護剤及び還元剤として、クエン酸が重要な因子であることから、本実験においてもクエン酸金属化合物であるクエン酸銀を銀ナノ粒子形成のための出発物質として用いた。クエン酸銀の合成手順を以下に示す。

まず、硝酸銀及びくえん酸三ナトリウム二水和物の水溶液を 1:3 の比でそれぞれ 0.1M、0.3M 作製した。硝酸銀は約 15 分、くえん酸三ナトリウム二水和物は約 10 分、それぞれ攪拌し、目視により溶媒中に溶質が見えなくなるまで溶解させた。なお硝酸銀は感光性があるため極力暗室中で取り扱った。溶媒には恒温槽で 36°C に調整した超純水を用い、秤量には自動天秤、メスシリンダーを使用した。

次に暗室内で 36°C にてマグネチックスターラー上に硝酸銀(0.3M)水溶液を入れたビーカーを設置し、300rpm で攪拌させながらくえん酸三ナトリウム二水和物(0.1M)水溶液を凡そ 2 滴/秒の速度でパスツールピペットを用いて滴下した。滴下終了後、暗中でも目視で判断できる程度溶液が白濁した。その後、未反応物質を完全に反応させるために 30 分間攪拌し続けた。攪拌終了後、約 2 時間恒温槽内(36°C)で静置することで白色のクエン酸銀を沈殿させた。その後、上澄みを捨て、ビーカー下部に残ったクエン酸銀を精製するために、超純水を 30mL 加え、再度 30 分間攪拌し、再び同様な放置、沈殿及び分離の操作を行った。最後に超純水の代わりにエタノールを用いて同様な沈殿、分離の操作を行った。この際、攪拌は 36°C にて行い、室温にて放置した。残った固体相をシャーレに入れ、暗室内(室温)で自然乾燥させた。乾燥した試料は乳鉢へ入れ、乳棒で細かく砕き、アルミ箔で覆うことで遮光したスクリュ管瓶に入れ、湿気による劣化を避けるため、乾燥材を含むデシケータ一内に保存した。

実験には以下の試薬を用いた。

硝酸銀：和光純薬工業製試薬 特級 純度 99.8%

くえん酸三ナトリウム二水和物：和光純薬工業製試薬 特級 純度 99.0%

超純水(>18M $\Omega$ )：筑波大学物理工学系山部研究室で精製

エタノール：和光純薬工業製試薬 特級 99.5%

## 2-1-2 クエン酸銀水溶液の調製及び単色光照射による銀ナノ粒子作製法 [110][111][113]

クエン酸銀は中性から酸性の水に難溶である。そこで、クエン酸銀を超純水に溶解させる目的で、弱塩基性である  $\text{NH}_3$ (アンモニア水：和光純薬工業製試薬 特級 アンモニア含有量 25%)を添加した。その後、マグネチックスターラー上で  $36^\circ\text{C}$ , 300rpm, 15 分間の条件で攪拌した。この際、作業は暗室内で行った。また、秤量には、クエン酸銀、超純水、アンモニア水のそれぞれを電子天秤、メスシリンダー、マイクロピペットを用いて秤量した。

調整したクエン酸銀水溶液を腰高シャーレ( $\phi 58\text{mm}$ )に溶液の高さが 9 mm となるように入れ、内側にアルミ箔を貼り外部からは遮光した箱( $12\text{cm} \times 13\text{cm} \times 9\text{cm}$ )の中で LED 素子を用いて光照射を行った。照射中心位置での発行強度は  $2.36 \text{ mW/cm}^2$  で行い、発行強度は光パワーメーターを用いて測定した。光源として紫外光は日亜化学工業製、その他に関しては Lumileds 社製 LED 素子を用いた。

**Table 1** 光照射に用いた LED の中心波長( $\lambda_{\text{LED}}$ )、中心エネルギー( $E_{\text{LED}}$ )及び電氣的定格及び発光強度

LED 素子	$\lambda_{\text{LED}}$ (nm)	$E_{\text{LED}}$ (eV)	光束(lm)/電流(mA)	部品番号
UV	365	3.4		NCDU033B
royal blue	455	2.77	325 mW/700	LXML-PR01-0175
blue	470	2.64	35/1500	LXML-PB-01-0023
cyan	505	2.46	65/700	LXML-PE01-0030
green	530	2.34	130/1500	LXML-PM01-0070
amber	590	2.10	65/700	LXML-PL01-0030
red	627	1.98	86/700	LXML-PD01-0040

光の強度測定には以下のパワーメーターを用いた。

光強度測定装置：三和電気計器製 LASER POWER METER LP1

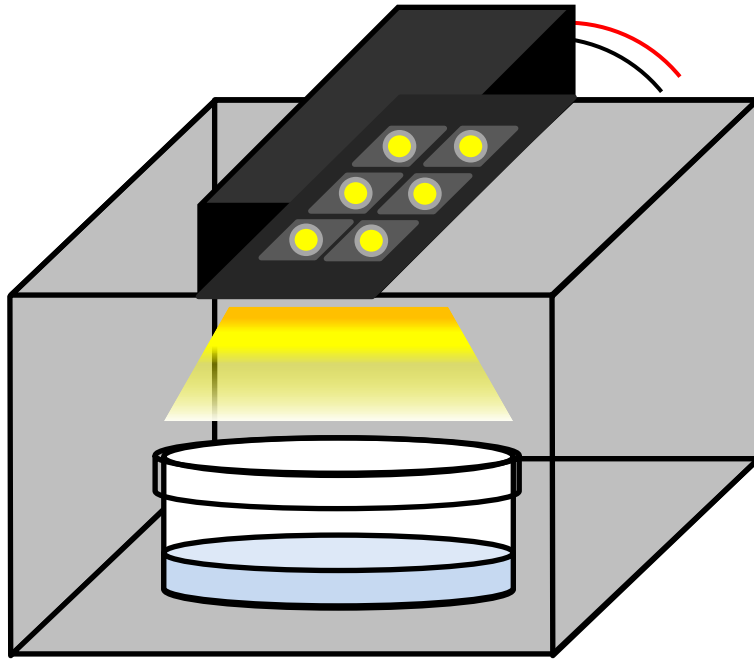


Figure 22 光照射装置の概略図

### 2-1-3 非球形銀ナノ粒子の分離・精製

光照射後のクエン酸銀水溶液には、望みの形状及び大きさの非球形銀ナノ粒子だけでなく、球形銀ナノ粒子や未反応の銀イオン、クエン酸、 $\text{NH}_3$ 等が含まれる。これらを取り除くために以下の分離及び精製操作が行われた。Figure 23 に分離・精製法の概略図を示す。

まず、コニカルチューブ(Falcon 製、50mL ポリプロピレンスクリーキャップ付き、型番: 352070)に入れた光照射後のクエン酸銀水溶液を形態や大きさに応じた条件で遠心分離した。(なお、この条件は、経験的に見出された。例えば、クエン酸銀: 6.6 mM,  $\text{NH}_3$ : 132mM, cyan( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ ,  $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ )では、9400rcf, 30min が最適条件)

遠心分離後の溶液は、大抵の場合、非球形銀ナノ粒子を多く含む黒い沈殿物の沈降が目視で確認され、上澄みは球形銀ナノ粒子を含むと推測される黄色に呈色した。この上澄みを取り除き、沈殿物を超純水やエタノール等の分散媒で希釈することで、六角板銀ナノ粒子分散液を作製した。ちなみに、球形ナノ粒子が取り除かれ、六角板銀ナノ粒子の分散性が向上したことは透過型電子顕微鏡像や UV-vis スペクトルや TEM 像から確認された。(第 4 章で後述)

なお、遠心分離には、ependorf 社製 Centrifuge 5804 を用いた。

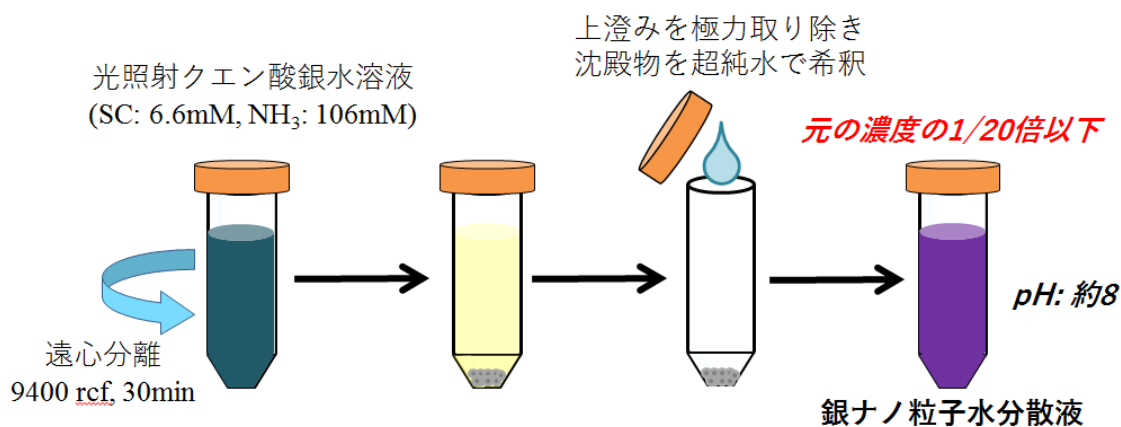


Figure 23 非球形銀ナノ粒子の遠心分離・精製手法の概略図

## 2-2 試料評価法

作製した試料の評価法を以下に示す。主に紫外可視吸光スペクトル、透過型顕微鏡(TEM)像、X線小角散乱(small angle X-ray scattering: SAXS)測定によって銀ナノ粒子形態の照射量依存性を調査した。

### 2-2-1 紫外可視吸光光度計

金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴吸収により、その形態に依存した光吸収を示す。従って、その光吸収を紫外可視分光光度計により調べる事で、粒子の形成と粒子サイズ及び粒子形状に関する知見を得ることができる。

測定原理を簡単に以下に示す。本測定は、試料溶液に光を入射し、透過光の強度から吸光度を求める手法である。(Figure 24) 吸光度とは、特定の波長に対する光の吸収強度を示すものであり、次の定義で定められている無次元量である。

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{式1-18})$$

ここで、 $I_0$ は入射光強度、 $I$ は透過光強度である。

分光計には日本分光社製紫外可視分光光度計 V-660iRM を用いた。重水素・ハロゲンランプを光源とし、測定範囲 190~900nm、スキャン速度 400 nm/min にて室温で行った。測定の際、目視で光透過が確認できないような試料(吸光度 1 以上)は適当に希釈した後に測定を行い、その希釈量から測定された吸光度を補正して評価した。また、900 nm~1200 nm の近赤外領域の吸光度測定には、筑波大学分析部門所有の島津製作所製分光光度計 UV-3100PC を用いた。

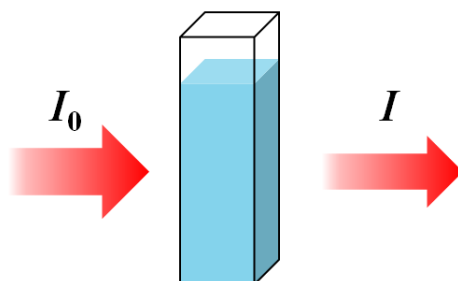


Figure 24 吸光度測定概念図



## 2-2-2 透過型電子顕微鏡

形成された銀ナノ粒子の形態及び結晶構造を調査するために、本測定を行った。透過型電子顕微鏡は、電子線を照射し、試料を透過した電子線による透過像を観察する手法であり、制限視野回折により特定の場所の格子定数や結晶方位等の情報を得ることも可能である。なお本測定には筑波大学数理物質科学研究科榎本・池沢研究室の日本電子株式会社 JEM-2010F を用いた。

観察用試料は以下の方法で作製した。キムワイプ上に静置した支持膜に観察溶液を 10 $\mu$ L 滴下し、支持膜上に表面張力で盛り上がった観察溶液をキムワイプで拭き取った。この作業を総滴下量が 10 $\mu$ L ~ 50  $\mu$ L となるように 1~5 回繰り返した。その後、支持膜用のケースに観察用試料を保存し、ケースの蓋を開けた状態で暗室内にて自然乾燥させた。

## 2-2-3 X 線小角散乱測定

X 線小角散乱測定 (small angle X-ray scattering: SAXS) は、散乱角が数度以下の散乱 X 線を測定する手法である。前述した透過型顕微鏡観察等の直接観察法と異なり、観測範囲が透過型顕微鏡観察で観測可能な領域の数十万倍に及ぶ。それゆえに、平均粒径やサイズ分布等の情報を高精度に得ることが可能である。また、液体状態での測定が可能であることも利点として挙げられる。なお SAXS 測定は高エネルギー研究機構 (PF BL-15A2, BL-10C, BL-6A) にて行った。測定系の概略図を Figure 25 に示す。

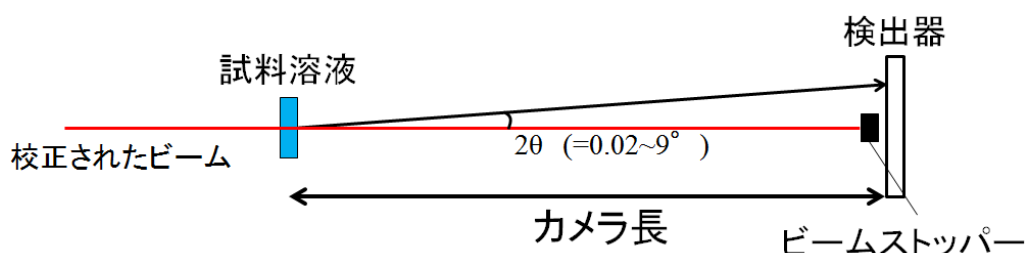


Figure 25 X 線小角散乱測定概略図。

ナノ粒子形成による散乱のみを抽出するために、未照射クエン酸銀水溶液の散乱をバックグラウンドとして照射後のクエン酸銀水溶液の散乱から差し引くことで解析を行った。(Figure 26)

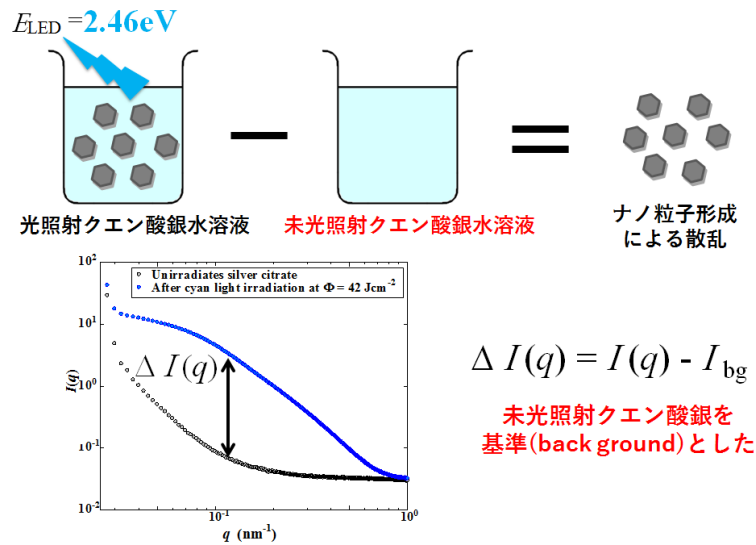


Figure 26 X線小角散乱測定における解析法。

ここで、より小さな散乱角の散乱 X 線を測定することは、実空間では大きな構造を測定することに対応する(Figure 27)。本研究では粒子サイズと形状に対応する波数領域を解析した。

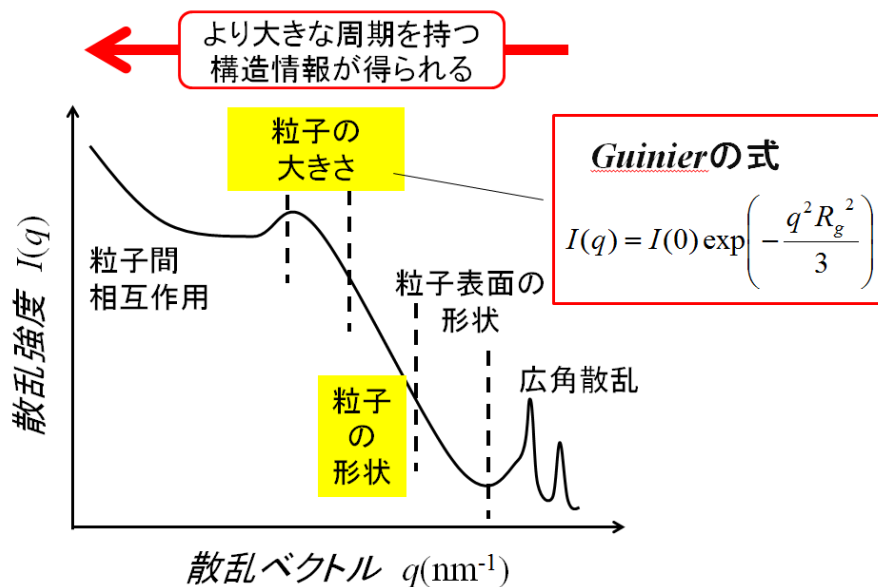


Figure 27 X線小角散乱測定によって得られる情報。

# 第3章 銀ナノ粒子形成過程

## 3-1 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子に及ぼす照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響

### 3-1-1 各単色光照射後のクエン酸銀水溶液に対する吸収スペクトルと形態

本研究[111][114][115]において、得られた六角板銀ナノ粒子の吸光と形態に関してまとめたものを以下に示す。

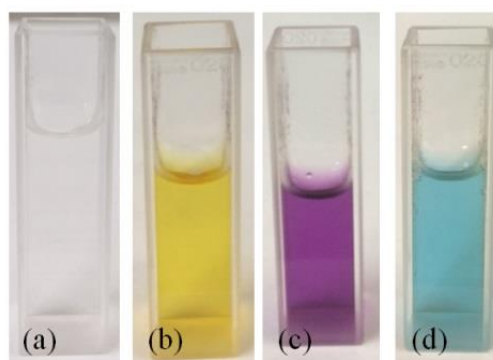
Figure 29は銀ナノ粒子形成に伴うクエン酸銀水溶液の色調変化を示す。Figure 29 (a)は、暗室内にて調整直後の光照射前のクエン酸銀水溶液(SC:6.6 mM,  $NH_3$ : 0.13M)であり、可視光域での吸光は極めて小さく、ほぼ透明である。一方で、Figure 29 (b),(c),(d)はそれぞれ、UV( $\Phi = 34 \text{ J/cm}^2$ ), cyan( $\Phi = 55 \text{ J/cm}^2$ , 超純水で10倍希釈), green( $\Phi = 76 \text{ J/cm}^2$ , 超純水で10倍希釈)光照射後のクエン酸銀水溶液であり、それぞれ黄色、紫色、水色の鮮やかな色を呈する。これらの色調はLSPR吸収により生じるため、形成されたナノ粒子の形態に依存する。UV光照射では、これまでのTEM観察像から直径約10 nmの球形銀ナノ粒子が形成されることが分かっており、その吸光は、3.1 eV近傍に観察される(Figure 28)。一方で、2.73 eV以下の単色可視光をそれぞれの照射量しきい値( $\Phi_{thres}$ )以上照射すると、六角板銀ナノ粒子が形成される。六角板銀ナノ粒子は照射する光のエネルギー( $E_{ir}$ )によって、サイズ選択的に形成されるため、それぞれの大きさに対応した特徴的な吸光を示す。

Figure 30に、実際にこれまで得られている、cyan( $E_{ir} = 2.46 \text{ eV}$ )光、green(2.34 eV)光、amber(2.10 eV)光、red(1.98 eV)光を六角板形成に必要な照射量しきい値( $\Phi_{thres}$ )以上光照射した後のクエン酸銀水溶液に対するTEM観察像とそれに対応する吸収スペクトルを示す。Figure 30に示すように、形成された六角板銀ナノ粒子は $E_{ir}$ に応じてサイズ選択的に形成され、形成された六角板銀ナノ粒子由来の吸光ピーク位置( $E_{hex}$ )は、六角板辺長が大きくなるほど、低エネルギー側にシフトした。また、 $E_{ir}$ によらず共通して観察される3.7 eV近傍の小さなピークに関して、Van Duyneらのグループ[116]は、DDA計算により板状銀ナノ粒子における厚さ方向の四極子プラズモン共鳴励起に由来すると報告しており、六角板厚さ由来の吸収であると考えられる。

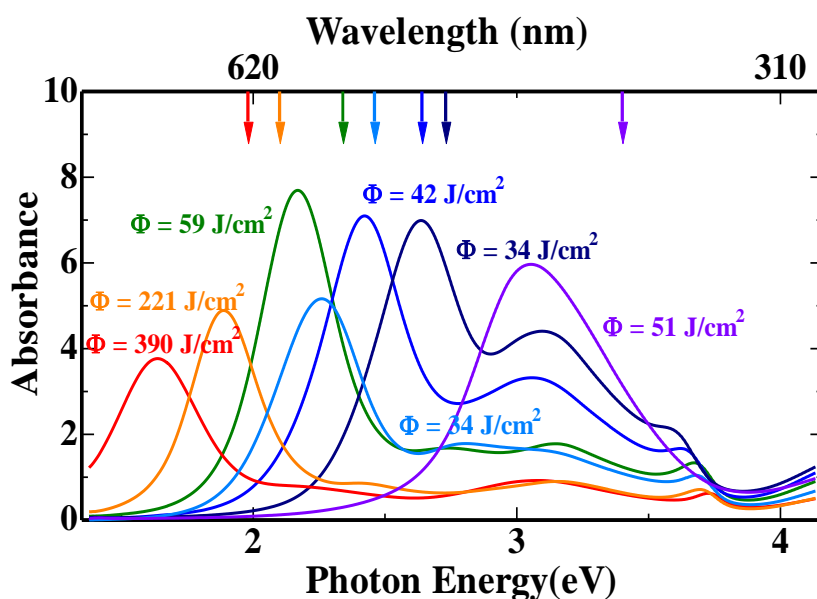
これらのTEM像から、六角板銀ナノ粒子の形態を詳細に評価するために、六角板上部部の面積を像より求め、その値に対応する正六角形の辺長を計算することで、六角板の平均辺長 $D_{hex}$ を算出した。この際、六角形の6辺のうちの長辺と短辺の比が長辺/短辺=2以下となる粒子を六角板として定義した。また、傾斜している六角板から平均厚さ $t_{hex}$ を見積った。Figure 31(a),(b)に $D_{hex}$ 及び $t_{hex}$ の $E_{hex}$ 依存性を示す。Figure 31(a)より、 $E_{hex}$ に対して $D_{hex}$

は、ほぼ線形的に減少する。一方、 $t_{\text{hex}}$  の  $E_{\text{hex}}$  依存性からは、 $D_{\text{hex}}$  が 2 倍以上異なるのにもかかわらず、 $t_{\text{hex}}$  は約 8 nm と一定であることが明らかとなった。このことから、 $t_{\text{hex}}$  は約 8 nm と一定だが  $E_{\text{ir}}$  によって  $D_{\text{hex}}$  がサイズ選択的に異なる 6 角板が形成されていることが示唆された。

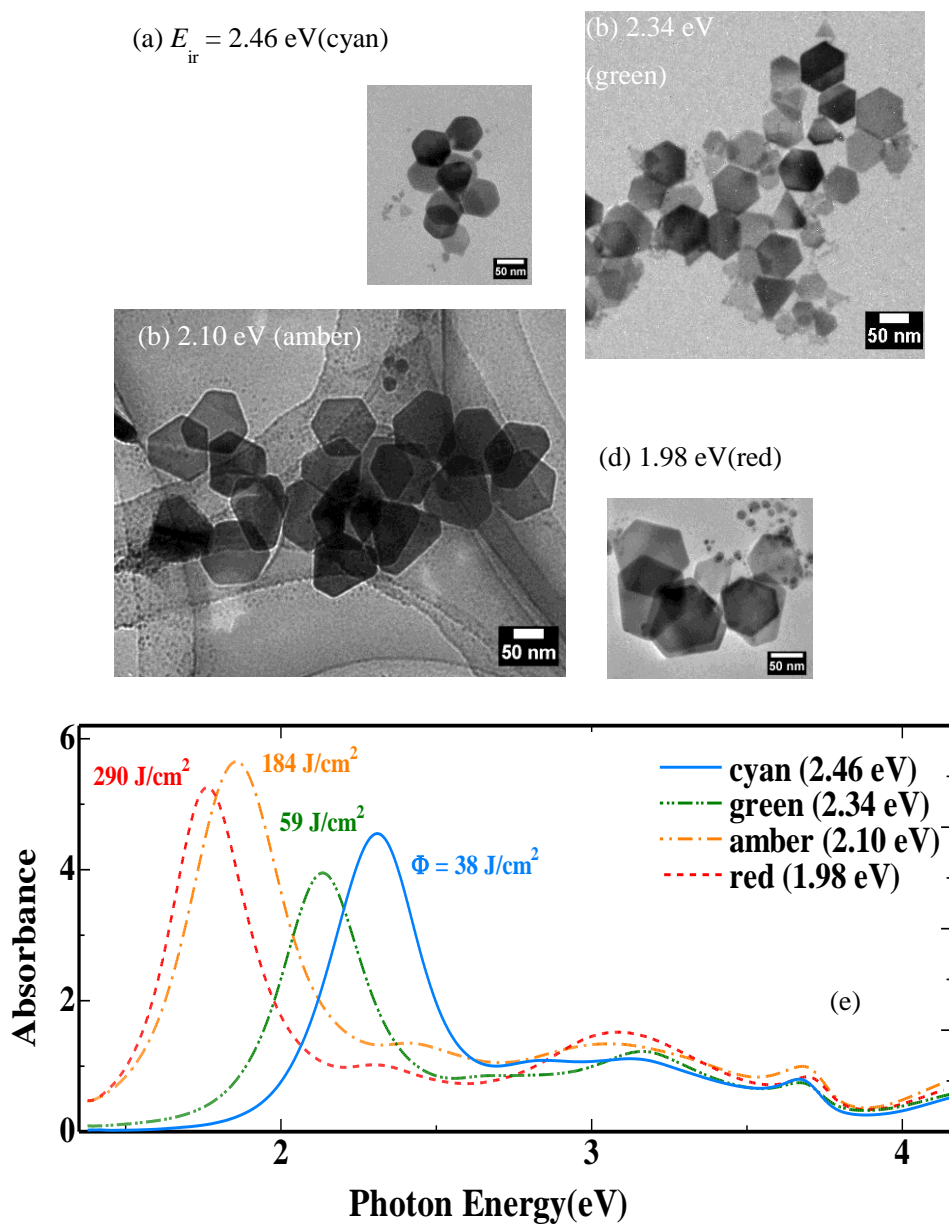
前述したように、クエン酸は、{111}面を優先的に保護する役割を担うため、厚さ方向への成長を抑制していると考えられる。[43] 従って、厚さ方向を保護剤のクエン酸が、{111}面に沿った成長は光( $E_{\text{ir}}$ )により抑制されていると推測される。



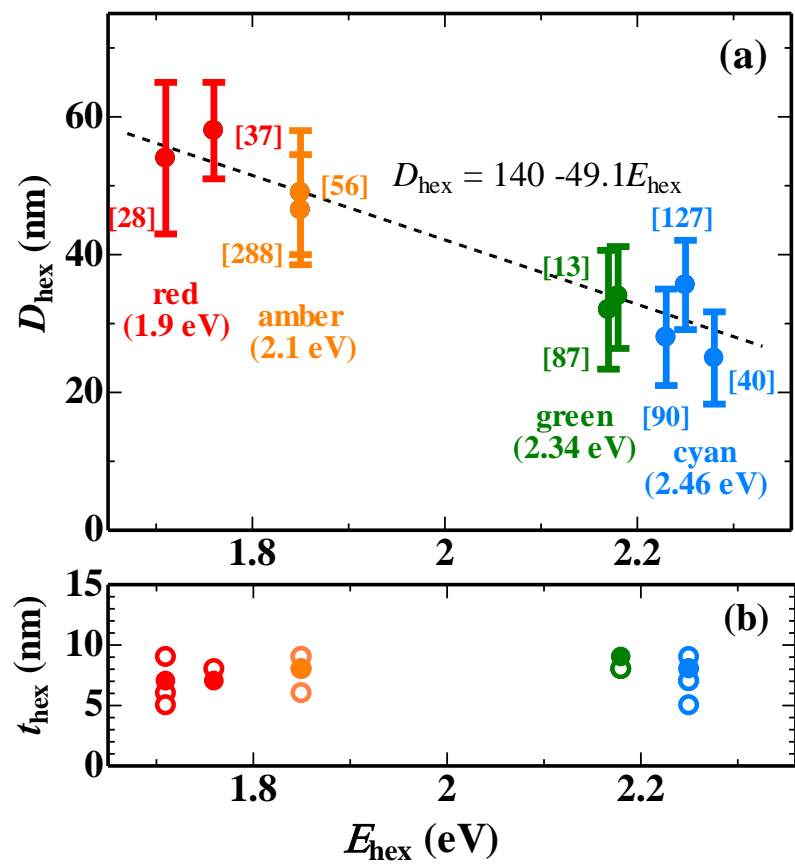
**Figure 29** (a)未光照射クエン酸銀水溶液(b),(c),(d)はそれぞれ 3.4 eV(UV), 2.46 eV (cyan), 2.34 eV (green)の $\Phi_{\text{thres}}$ 以上の単色可視光照射後のクエン酸銀水溶液を示す。



**Figure 28** 各単色可視光照射後のクエン酸銀水溶液に対する紫外可視吸光スペクトル。上横軸の矢印は照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )を示す。



**Figure 30** 各光照後のクエン酸銀水溶液の吸光スペクトル及びそれに対応する TEM 観察。(a) cyan 光( $\Phi = 38 \text{ J/cm}^2$ ), (b) green 光( $\Phi = 59 \text{ J/cm}^2$ ), (c) amber 光( $\Phi = 184 \text{ J/cm}^2$ ), (d) red 光( $\Phi = 290 \text{ J/cm}^2$ ), (e) 各 TEM 像に対応する吸光スペクトル。



**Figure 31** TEM 観察像より推定した 6 角板銀ナノ粒子の(a)平均辺長( $D_{\text{hex}}$ )及び (b)平均厚さ( $t_{\text{hex}}$ )の 6 角板由来の吸光ピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )依存性。縦線はそれぞれの値 に対する標準偏差( $\pm\sigma$ )

### 3-1-2 六角板銀ナノ粒子形成における照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )

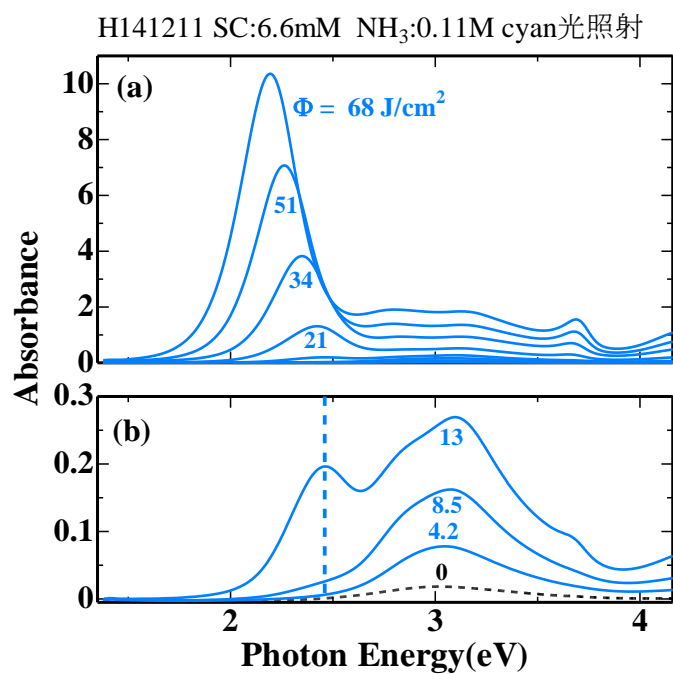
Figure 32 に cyan 光照射( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )における吸光スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 32(b)は、低照射量域における光照射後のクエン酸銀水溶液の吸光スペクトルである。 $\Phi = 4.2 \sim 8.5 \text{ J/cm}^2$ では六角板銀ナノ粒子のLSPRに起因する吸収ピークはみられないが、 $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$ 以上から  $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$  近傍から六角板銀ナノ粒子のLSPR由来の吸光ピーク( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )が出現し、 $\Phi$ 増加に伴って  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度は線形的な増大を示す。これらの結果は、照射量があるしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )以上となって六角板が形成され始め、 $\Phi_{\text{thres}}$  以前の段階においては前駆状態が存在することを示唆する。

$\text{Abs}_{\text{hex}}$  に関して詳細に解析するために、 $\Phi_{\text{thres}}$  以上光照射したクエン酸銀水溶液の吸光スペクトルをガウス関数でフィッティングすることで、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度及びピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )を定量的に評価した。Figure 33 は、cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )照射後( $\Phi = 68 \text{ J/cm}^2$ )のクエン酸銀水溶液に対する吸光スペクトルの解析例を示す。フィッティングにより得られたスペクトルのうち、 $2.2 \text{ eV}$  近傍に観測された最も強度が高いピークが  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  に対応する。同様な解析を各照射量で行った。

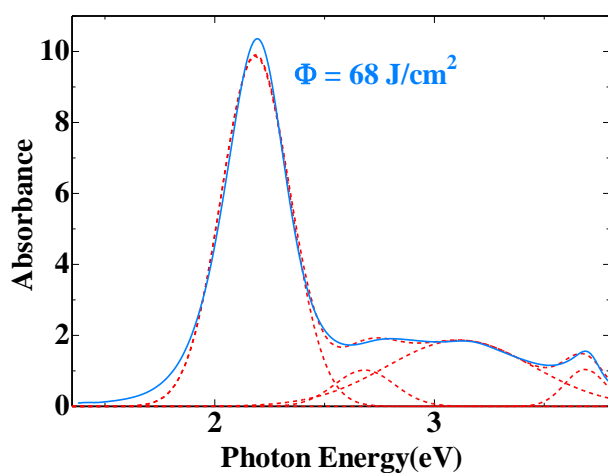
Figure 34にFigure 32を複数のガウス関数でフィッティングすることで、抽出した  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の(a)ピーク位置及び(b)吸光強度の照射量( $\Phi$ )依存性を示す。Figure 34(a)より、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  のピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )は $\Phi$ 増加に伴い、少しずつ低エネルギー側にシフトする傾向が観測されるが、これは前述したように、 $D_{\text{hex}}$ の微増によるものであると考えられる。しかしながら、この $\Phi$ 増加に伴う  $D_{\text{hex}}$ の微増は、光( $E_{\text{ir}}$ )によって決定づけられる  $D_{\text{hex}}$ の変域(約  $25 \sim 60 \text{ nm}$ )と比較すれば、約 2 割程度であり、相対的に小さいものであるといえる。また、Figure 34 (b)より、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の吸光強度は $\Phi$ 増加に伴い線形的に増加する。ここでは、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  が 0 となる $\Phi$ の値を $\Phi_{\text{thres}}$ と定義した。

Figure 35 に各  $E_{\text{ir}}$ におけるクエン酸銀水溶液の吸光スペクトルの照射量依存性から、それぞれにおいて上記と同様の操作を行うことで得られた  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の(a)ピーク位置及び(b)強度の照射量( $\Phi$ )依存性を示す。Figure 35(a)において図中縦軸破線は、各照射光のエネルギー( $E_{\text{ir}}$ )を示す。この図から明らかなように、六角板銀ナノ粒子形成初期、すなわち $\Phi_{\text{thres}}$ 付近で、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  ピーク位置は  $E_{\text{ir}}$  とほぼ同じ値となることが分かる。これは、六角板銀ナノ粒子形成初期において、 $E_{\text{ir}}$  によってLSPRが励起されるような  $D_{\text{hex}}$ の粒子が形成されていることを示唆する。また、Figure 35(b)より、いずれの  $E_{\text{ir}}$ においても、 $\Phi_{\text{thres}}$ が存在することが示唆される。そして、各  $E_{\text{ir}}$ における $\Phi_{\text{thres}}$ は、 $E_{\text{ir}}$ が小さい程大きくなる。また、 $\Phi$ の増加に伴う  $\text{Abs}_{\text{hex}}$ 強度の増加率(近似直線の傾き)は  $E_{\text{ir}}$ が小さい程、線形的に小さくなっていく。その増加率の  $E_{\text{ir}}$ 依存性を線形近似することから、 $E_{\text{ir}} \sim 1.9 \text{ eV}$ ( $653 \text{ nm}$ )で増加率が 0 となることが報告されている[110]。従って、六角板形成には光照射量だけでなく  $E_{\text{ir}}$  にもしきい値  $E_{\text{thres}}$  が存在し、 $1.9 \text{ eV}$  以下( $653 \text{ nm}$  以上)の光では六角板は形成されないと考えられる。以上より、 $\Phi_{\text{thres}}$  以前において、六角板の種(エンブリオ)となる前駆状態の存在が示唆され、

そのエンブリオの形成速度及び形成の有無は、 $E_{ir}$  に依存することが示唆される。

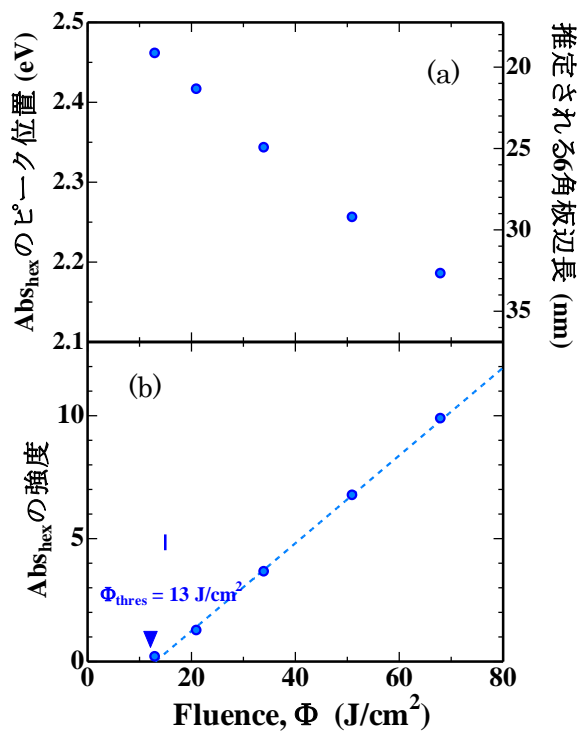


**Figure 32** (a) cyan 光(2.46 eV)照射後のクエン酸銀水溶液に対する紫外可視吸光スペクトルの照射量依存性。(b) 低照射量における吸光スペクトルの拡大図であり、水色破線は cyan 光における照射光エネルギー( $E_{ir,cyan} = 2.46 \text{ eV}$ )。

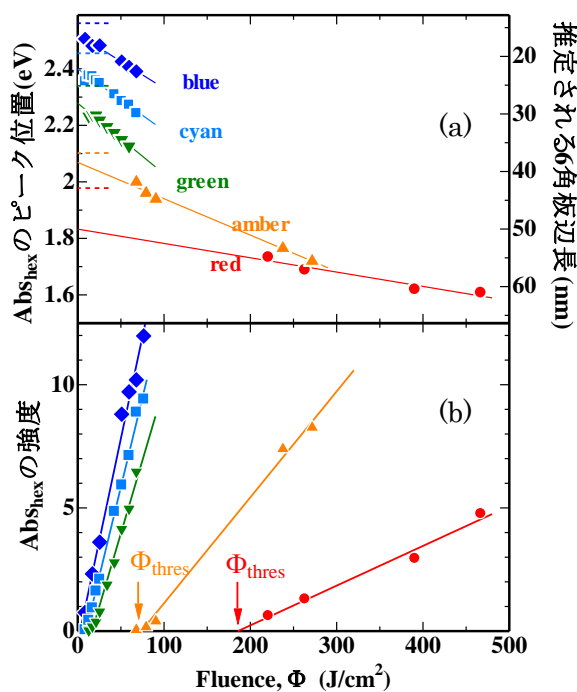


**Figure 33** cyan 光(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液( $\Phi = 68 \text{ J/cm}^2$ )に対する紫外可視吸光スペクトルのガウス関数によるフィッティング。実線: 実験データ、破線: フィッティングデータ。





**Figure 34** 六角板銀ナノ粒子の LSPR 吸収由来の吸光ピーク ( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ ) の (a) ピーク位置とそこから推定される六角板辺長、(b) 吸光強度、の照射量 ( $\Phi$ ) 依存性。



**Figure 35** 各  $E_{\text{ir}}$  における六角板銀ナノ粒子の LSPR 吸収由来の吸光ピーク ( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ ) の (a) ピーク位置とそこから推定される六角板辺長、(b) 吸光強度、の照射量 ( $\Phi$ ) 依存性。

### 3-1-3 局在表面プラズモン共鳴(LSPR)励起による粒子成長抑制モデル

Figure 31 (a)の結果より、六角板辺長( $D_{\text{hex}}$ )は、主に照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )によって決定され、 $E_{\text{ir}}$ に依存して小さくなる傾向があることが示された。一方で、六角板厚さ( $t_{\text{hex}}$ )は $\sim 8\text{nm}$ と一定であり、 $E_{\text{ir}}$ や $D_{\text{hex}}$ は直接的な関係はないと考えられる。前述したように、クエン酸は銀{111}面へ優先的に吸着して板底面を保護することが知られており、これによって厚さ方向への成長が抑制され、{111}面に沿った平面成長が優先的に生じる[38]と報告されている。しかしながら、我々の系においては、 $E_{\text{ir}}$ によって出来初めの六角板の $D_{\text{hex}}$ が決定され、その後 $D_{\text{hex}}$ の微増が生じるが、その微増は $E_{\text{ir}}$ によって決まる $D_{\text{hex}}$ の最大・最小と比較すれば、約2割程度と小さい。従って、 $E_{\text{ir}}$ によって{111}面に沿った平面成長を阻害するような因子の存在が示唆される。

そこで、この $E_{\text{ir}}$ による{111}面に沿った平面成長の促進・或いは抑制の効果を調査するために、Figure 36 (a)に示すような発光スペクトルを有するgreen( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )、cyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )のLED素子を用いた実験を行った。Figure (a)より、2つのスペクトルを比較すると、2.4~2.7eVでエネルギーが重なる領域が存在し、同サイズの $D_{\text{hex}}$ を有する六角板のLSPRを励起できる、且つ $E_{\text{ir}}$ が0.12eV異なることから平面成長の促進や抑制の効果を調べるのに適している。

Figure 31 (a)のTEM観察像から見積もった $D_{\text{hex}}$ は、cyan光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )照射で $D_{\text{hex}} \sim 25\text{ nm}$ 、green光( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )照射で $D_{\text{hex}} \sim 30\text{ nm}$ であり、それぞれ標準平均偏差 $\sigma = 0.20$ 程度の分散を有する。このことから、 $\Phi_{\text{thres}}$ を十分に超える $\Phi$ の光照射により、六角板を形成した後にcyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )からgreen( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )に切り替えることで $D_{\text{hex}}$ が増大を促進するような作用、green( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )からcyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )に切り替えることで $D_{\text{hex}}$ の増大を抑制するような作用がそれぞれ期待できると考えた。

Figure 36 に、 $\Phi_{\text{thres}}$ を十分に超え、六角板由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{shex}}$ )が明瞭に観測される $\Phi$ において、(b) green( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )からcyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )に切り替えた場合、(c) cyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{ eV}$ )からgreen( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{ eV}$ )に切り替えた場合に引き続き照射を続けた場合のUV-visスペクトルの照射量依存性を示す。ここで、Figure 36 (b),(c)のスペクトルは、Figure 33と同様の手法でガウス関数によって4成分解析され、 $\text{Abs}_{\text{shex}}$ のみが抽出された。 $\text{Abs}_{\text{shex}}$ のピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )と強度を縦軸とし、横軸 $\Phi$ としたものをFigure 37 (a),(b)及びFigure 37 (c),(d)に示す。

Figure 36(b)及びFigure 37 (a)より、 $\Phi = 64\text{ J/cm}^2$ において $E_{\text{ir}}$ を2.34eVから2.46eVに切り替え、 $\Phi = 4\text{ J/cm}^2$ 照射すると、 $E_{\text{hex}}$ の低エネルギー側へのシフトを抑制するような機構が観察された。また、Figure 37 (b)より、その強度も段階的に大きくなった。これは、{111}面に沿った平面成長による $D_{\text{hex}}$ の増大を抑制するような機構が働き、核成長に使用されず余った $\text{Ag}^0$ が核形成のために消費されたことを示唆する。

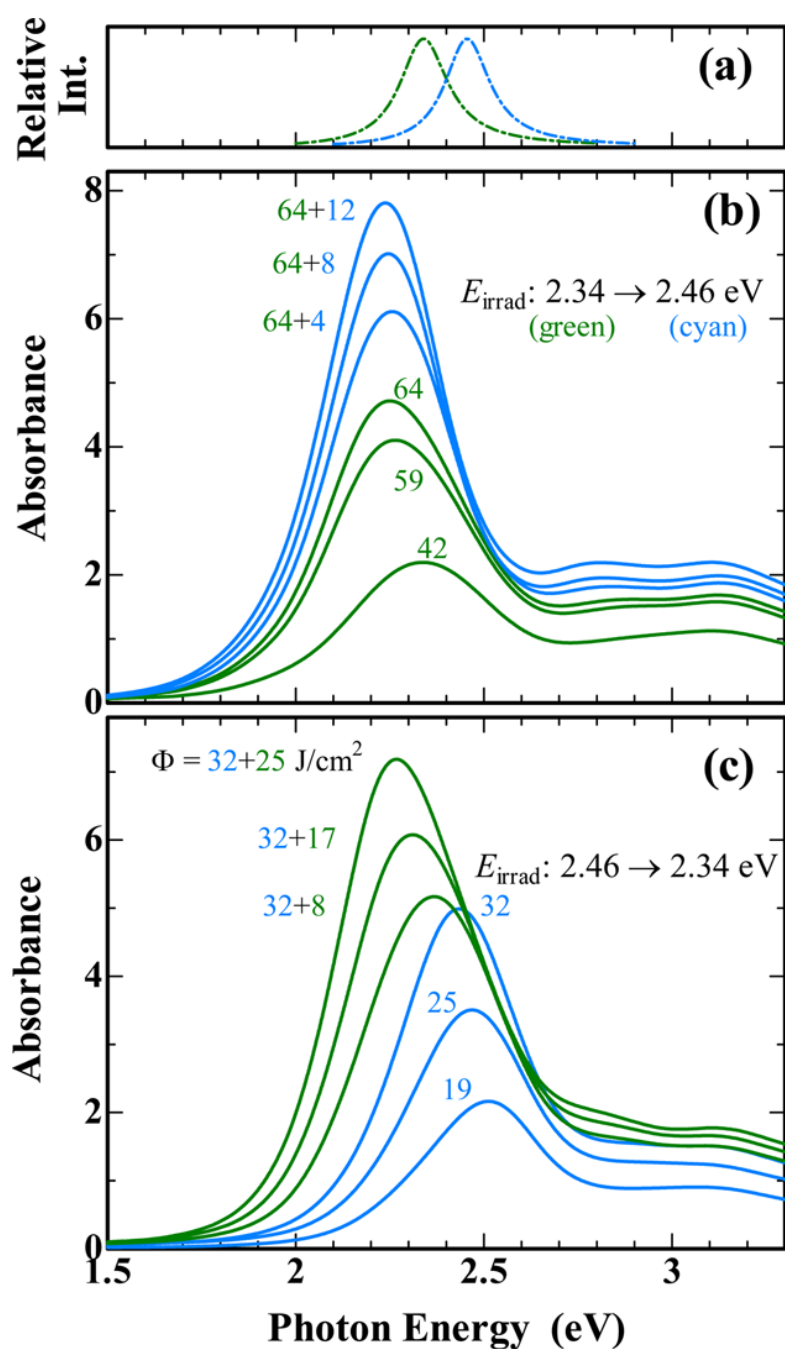
一方で、Figure 36(c)及びFigure 37 (c)より、 $\Phi = 32\text{ J/cm}^2$ において $E_{\text{ir}}$ を2.46eVから

2.34eV に切り替え、 $\Phi = 8 \text{ J/cm}^2$  照射すると、 $E_{\text{hex}}$  の低エネルギー側への不連続的なシフトが生じ、Figure 37 (d)よりその強度も一時的にほぼ変化せず、その後一定の $\Delta\text{Abs}_{\text{hex}}/\Delta\Phi$ で上昇した。これは、 $D_{\text{hex}}$ が  $E_{\text{ir}}=2.34\text{eV}$  で LSPR 励起されるサイズに増大するように、 $\{111\}$ 面に沿った平面成長が促進されるような機構が働き、核形成よりも核成長に多くの  $\text{Ag}^0$  が消費されたことを示唆する。

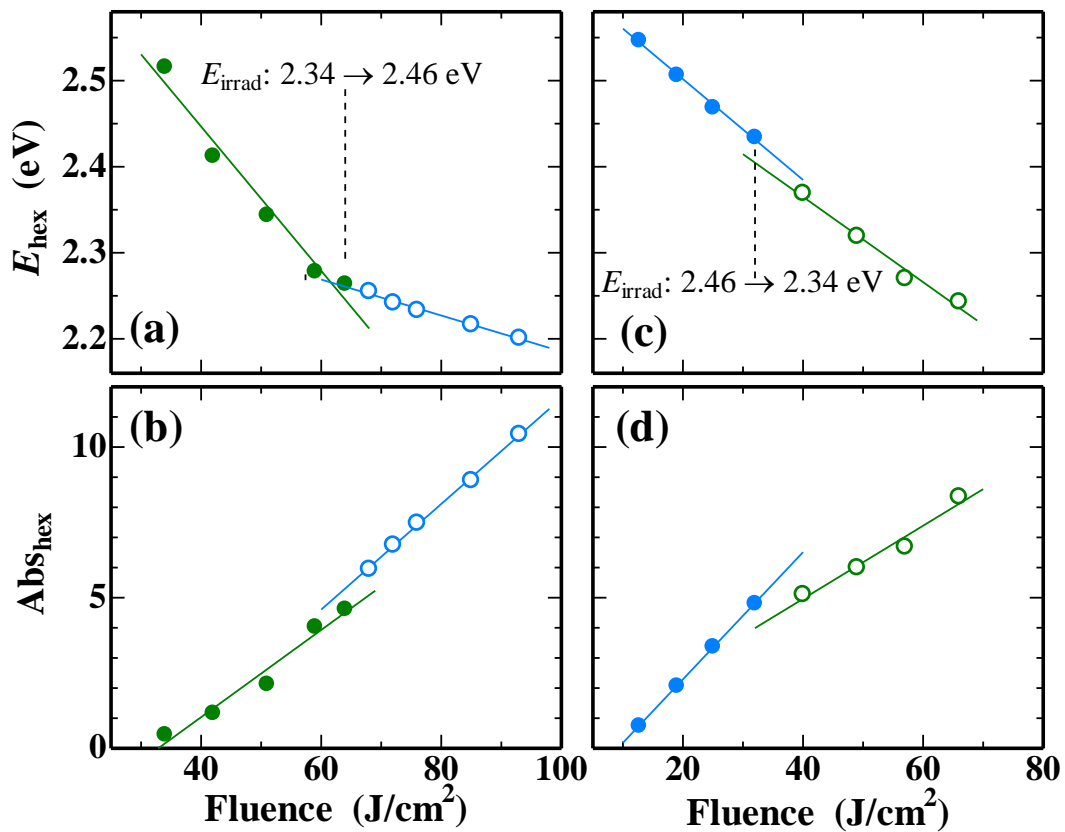
Figure 38(b)に、green( $E_{\text{ir}} = 2.34\text{eV}$ )から cyan( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )に切り替えた際の UV-vis スペクトルの照射量依存性、Figure 38(c)及び(d)に、 $E_{\text{ir}}$  を切り替える直前の $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  と、 $E_{\text{ir}}$  を切り替えてから $\Phi = 5 \text{ J/cm}^2$  照射した際の溶液に対する TEM 像、Figure 38(e)にそれらのヒストグラムを示す。Figure 38(c),(d)より、どちらの条件の溶液も 6 角板が主体的に形成されているのが分かる。Figure 38(e)のヒストグラムから、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  と、 $E_{\text{ir}}$  を切り替えてから $\Phi = 5 \text{ J/cm}^2$  照射した際に、それぞれ  $D_{\text{hex}} = 35 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.17$ 、 $D_{\text{hex}} = 34 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.17$  となった。これは、やはり  $E_{\text{ir}}$  によって 6 角板の平面成長を抑制するような機構の存在を示唆する。

この抑制機構は、 $E_{\text{ir}}$  によって LSPR 励起を誘起するような 6 角板の  $D_{\text{hex}}$  まで、平面成長すると、6 角板のエッジ、コーナー部分に電場が集中することによって生じると考えられる。Figure 39 に名古屋大武藤研究室にて、ソフトウェアマシラボによって計算されたエッジやコーナーを有する 3 角板、6 角板の LSPR が誘起された際の発光マップを示す。Figure 39 はそれぞれ(a)辺長 50nm の 3 角板、(b) 短辺/長辺の比が 0.5 となる 6 角板、(c) 辺長 50nm の 6 角板、の形態を示している。Figure 39(a)では、3 角板のコーナー近傍に電場が集中しており、(b) (c)と 6 角板の構造に近づくことで、電場分布が等方的になることで分かる。従って、仮に側面が $\{100\}$ 面から構成される 3 角板が形成されても、エッジ部分で電場が集中し、斥力が働き  $\text{Ag}^0$  が新たに付着しないとすれば、 $\{111\}$ 面が成長し 6 角板になる作用が働くと考えられる。そして 6 角板となると等方的に電場が集中し成長の抑制の機構が優位に働く。

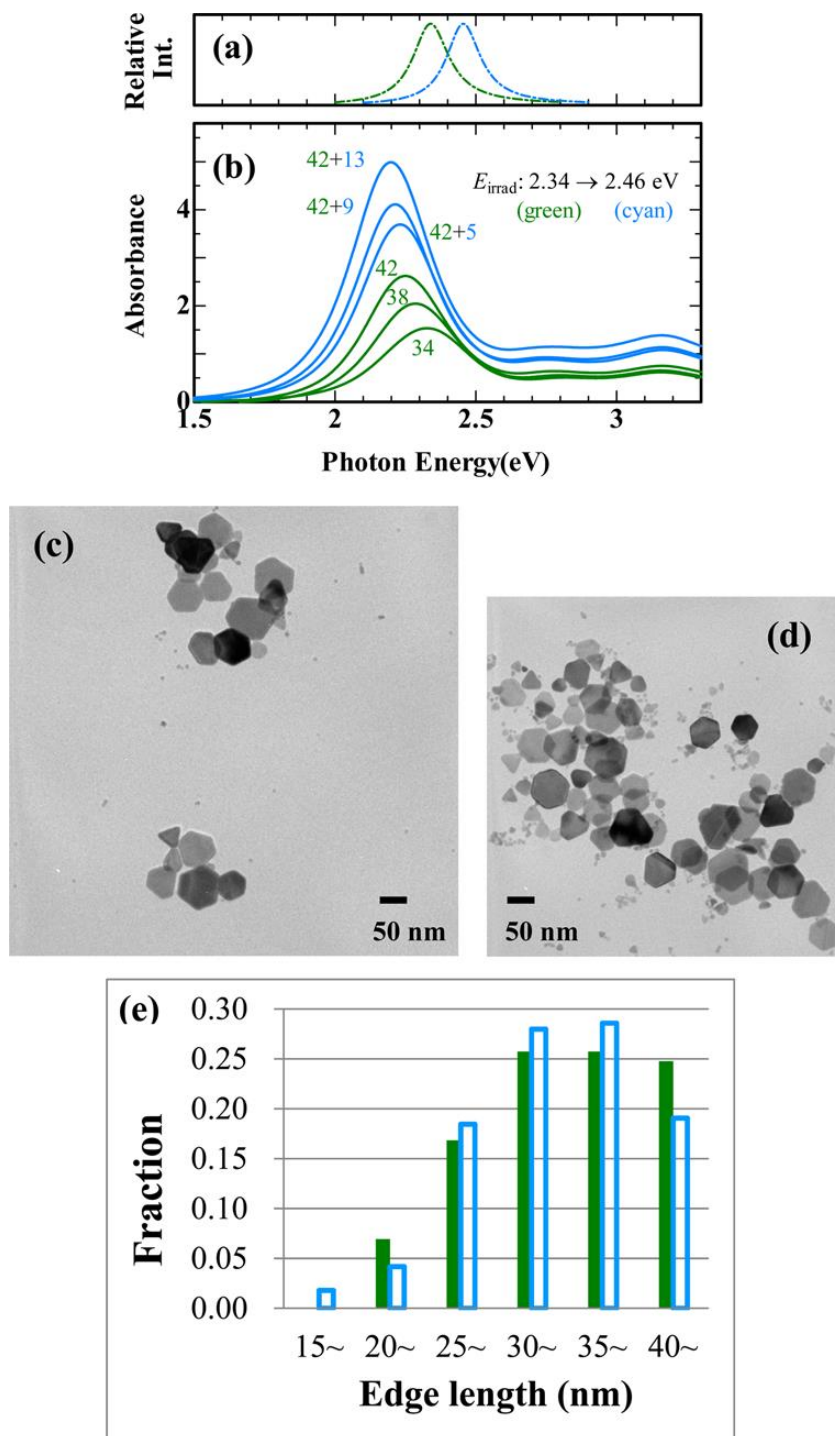
以上の結果をまとめると、6 角板銀ナノ粒子の形成には、以下のような形成機構が介在していると考えられる。まず、光還元によって  $\text{Ag}^+$ が  $\text{Ag}^0$  へと還元される。還元された  $\text{Ag}^0$  から、照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )近傍で臨界角以上となり安定化された  $t_{\text{hex}} \sim 8\text{nm}$  の板状の成長核が出現し始め、クエン酸の保護により、 $\{111\}$ 面に沿った平面成長を起こす。この時、辺長が増加すると、 $E_{\text{ir}}$ によって LSPR が励起されるようになり、6 角板銀ナノ粒子が形成されると、 $D_{\text{hex}}$  の増加が最も停滞するようになる。しかしながら、同時に光還元も生じていることや辺長には $\sigma=0.20$ 程度の分散があることから同一の  $E_{\text{ir}}$  の連続照射では、平面成長の停滞の観測は難しいと考えられる。



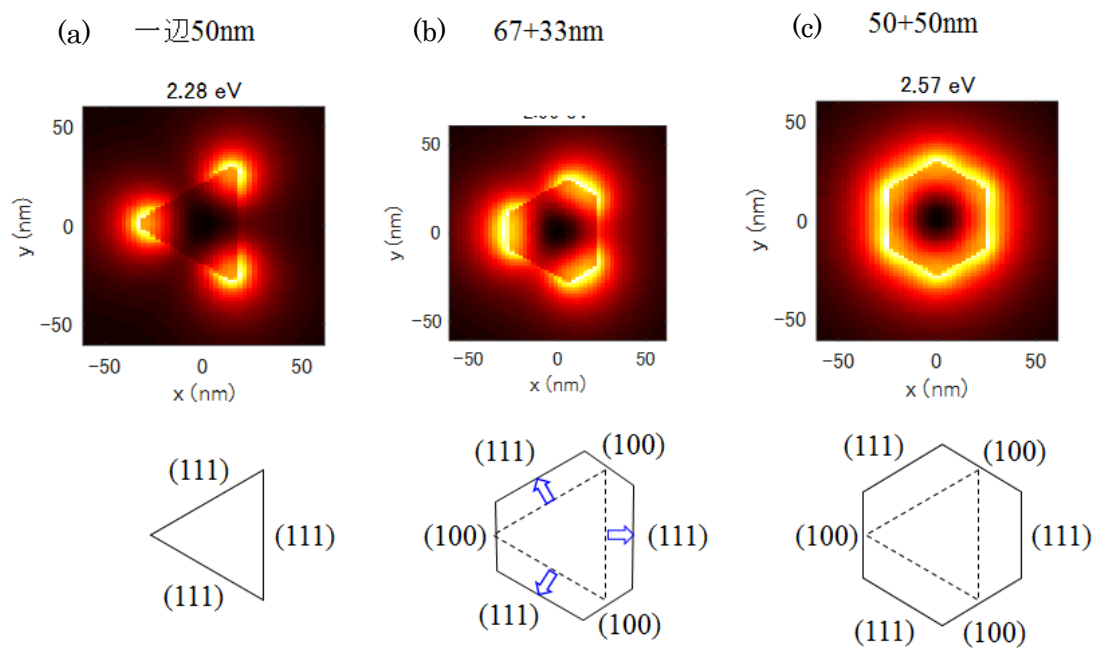
**Figure 36** (a) green( $E_{\text{ir}}=2.34 \text{ eV}$ ), cyan( $E_{\text{ir}}=2.46 \text{ eV}$ )それぞれのLED素子の発光スペクトル。(b) green( $E_{\text{ir}}=2.34 \text{ eV}$ )光照射後、 $\Phi = 64 \text{ J/cm}^2$ においてcyan光( $E_{\text{ir}}=2.46 \text{ eV}$ )照射に切り替え光照射を続けた場合、(c) cyan光( $E_{\text{ir}}=2.46 \text{ eV}$ )照射後、 $\Phi = 32 \text{ J/cm}^2$ においてgreen( $E_{\text{ir}}=2.34 \text{ eV}$ )光照射した場合、に対するUV-visスペクトル照射量依存性。



**Figure 37** 60度角板銀ナノ粒子由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )の強度及びピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )の照射量( $\Phi$ )依存性。(a),(b) green( $E_{\text{ir}} = 2.34$  eV)光照射後、 $\Phi = 64$   $\text{J}/\text{cm}^2$ において cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46$  eV)照射に切り替え光照射を続けた場合、(c),(d) cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46$  eV)照射後、 $\Phi = 32$   $\text{J}/\text{cm}^2$ において cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46$  eV)照射に切り替え光照射を続けた場合 green( $E_{\text{ir}} = 2.34$  eV)光照射した場合。



**Figure 38** (a) green ( $E_{\text{ir}}=2.34$  eV)、cyan ( $E_{\text{ir}}=2.46$  eV)それぞれの LED 素子の発光スペクトル。(b) green ( $E_{\text{ir}}=2.34$  eV)光照射後、 $\Phi = 42$  J/cm<sup>2</sup>において cyan 光 ( $E_{\text{ir}}=2.46$  eV)照射に切り替え光照射を続けた場合の UV-vis スペクトルの照射量( $\Phi$ )依存性。(c)  $\Phi = 42$  J/cm<sup>2</sup>における透過型電子顕微鏡(TEM)像。(d)  $\Phi = 42$  J/cm<sup>2</sup>において cyan 光 ( $E_{\text{ir}}=2.46$  eV)照射に切り替え  $\Phi = 5$  J/cm<sup>2</sup>光照射した溶液に対する TEM 像、(e)(c)及び(d)のような TEM 像から見積もった六角板辺長のヒストグラム。



**Figure 39** 名古屋大武藤研究室にて行われた、ソフトウェア“マ斯拉ボ”による3角及び6角板状銀ナノ粒子でLSPRが光励起（エネルギー値は上側マップ上部に示す）されたときの周辺電場マップに対するシミュレーション計算結果。(a)辺長50nmの3角板、(b)短辺33nm/長辺67nmとその比が0.5となる6角板、(c)辺長50nmの6角板、の形態を仮定した。

### 3-2 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子の前駆状態

前述したように、紫外可視吸収(UV-vis)測定結果からは六角板銀ナノ粒子形成には照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在し、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以前における前駆状態の存在が示唆される。しかしながら、UV-vis スペクトル測定では $\Phi_{\text{thres}}$ 未満でナノ粒子由来の明瞭な吸収が見られず、前駆状態に関する有益な知見を得ることはできていない。そこで、 $\Phi_{\text{thres}}$ 未満の照射域に特に注目してその水溶液に対する TEM 観察するとともに、溶液状態で測定可能かつ数ナノメートルから数マイクロメートル程度の構造情報(サイズ、形状、相関長等)を求めることができる X 線小角散乱測定を行うことで、六角板形成の前駆状態の解明、さらには水溶液中での銀ナノ粒子の形態評価を試みた。

#### 3-2-1 照射量しきい値近傍( $\Phi_{\text{thres}}$ )及びそれ以上における UV-vis スペクトル及び TEM 観察

前節で示したように、測定された UV-vis スペクトルを複数のガウス関数でフィッティングすることで六角板由来の最も強い吸光ピーク( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )を抽出した。そして、横軸に照射量  $\Phi$ 、縦軸に  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度として作図し、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  が 0 となる  $\Phi$  を線形近似から見積もることで照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )と定義した。恒温槽内 36°C において作製した cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 106mM)試料では、 $\Phi_{\text{thres}}$  は約 13J/cm<sup>2</sup> であった。

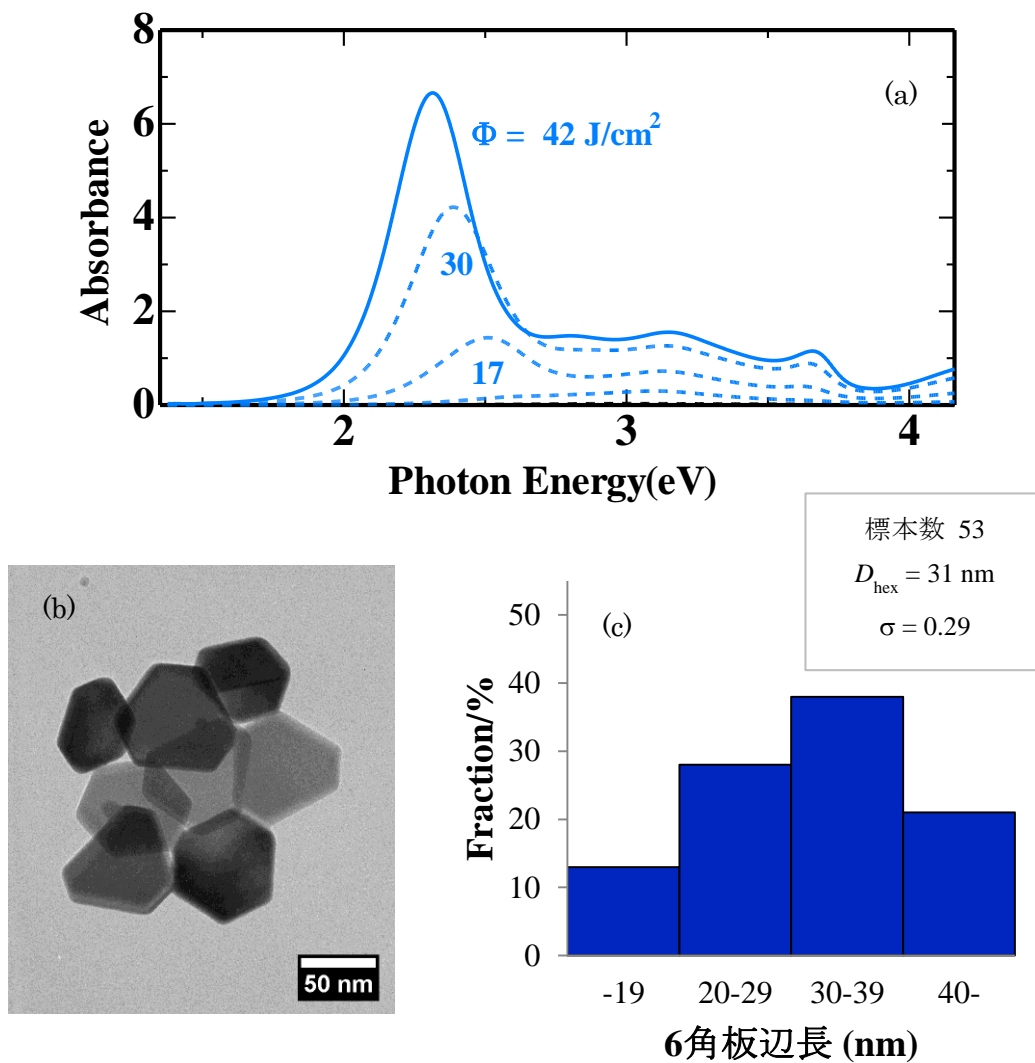
Figure 40(b)に cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 106mM)中で $\Phi_{\text{thres}} = 13 \text{ J/cm}^2$ を十分に超えた $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ 照射後に形成された六角板銀ナノ粒子の代表的な TEM 観察結果を示す。辺長がほぼそろった六角板銀ナノ粒子が形成されていることが分かる。Figure 40(c)に、標本数 53 の六角板ナノ粒子に対して、その面積に対応する正六角形を仮定することで算出した六角板辺長のヒストグラムを示す。この解析から、平均辺長  $D_{\text{hex}} = 31\text{nm}$ 、平均標準偏差 $\sigma = 0.29$ の六角板銀ナノ粒子が得られていることが分かった。

一方で、Figure 41 に $\Phi_{\text{thres}} = 13 \text{ J/cm}^2$ 照射後の水溶液に対して観察された六角板銀ナノ粒子の結果を示す。Figure 41(a)の UV-vis スペクトルの実線 $\Phi = 13\text{J/cm}^2$ では、2.3eV 近傍に  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  と推察されるピークが少しみられるが、その強度は 0.5 程度と大変小さい。これに対応して、TEM 観察でも六角板ナノ粒子を多く観測することはできなかった。観察されたナノ粒子の数はかなり少ないが、それでも Figure 41(b)(c)(d)(e)に示すように TEM 観察像から辺長 15~20nm 程度の六角板が観察された。Figure 41(f)にそれらの六角板形態を解析したヒストグラムを示す。 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ の Figure 33 の場合に比べて標本数は 13 と少ないが、平均辺長  $D_{\text{hex}} = 16\text{nm}$ 、平均標準偏差 $\sigma = 0.25$ の六角板銀ナノ粒子が形成されている

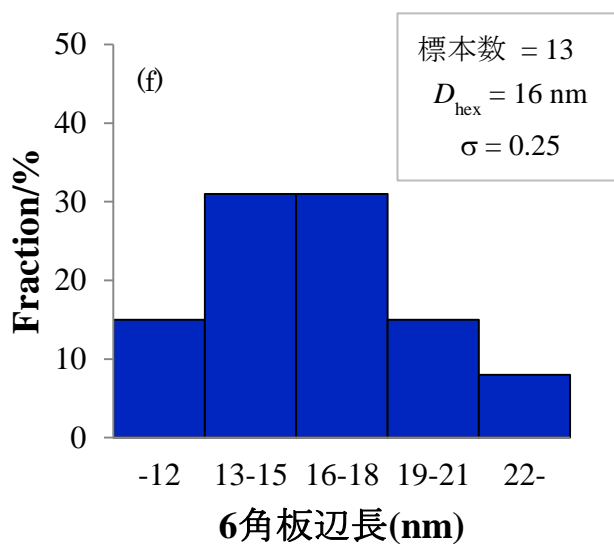
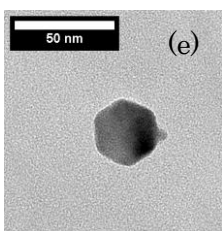
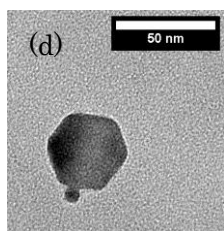
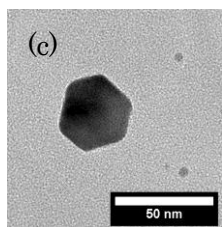
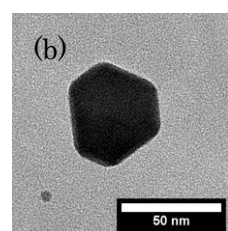
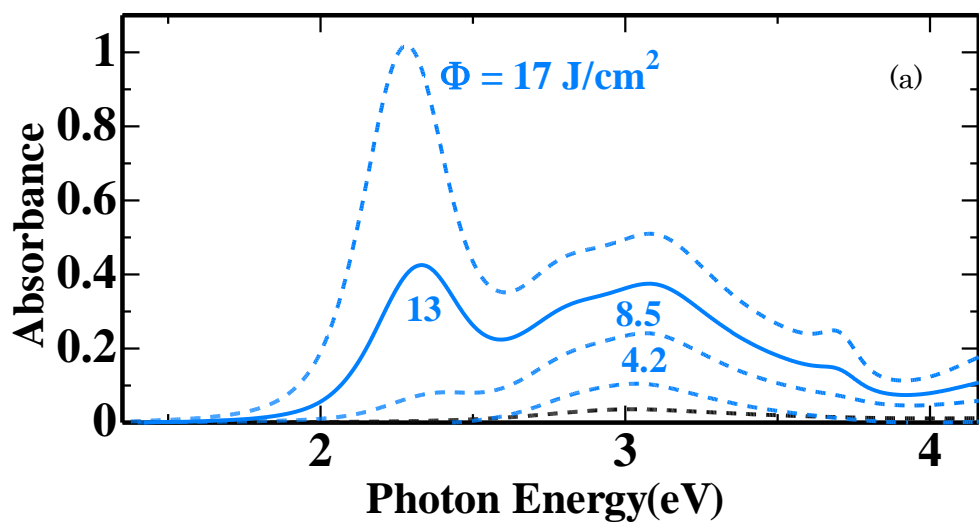


ことが分かった。

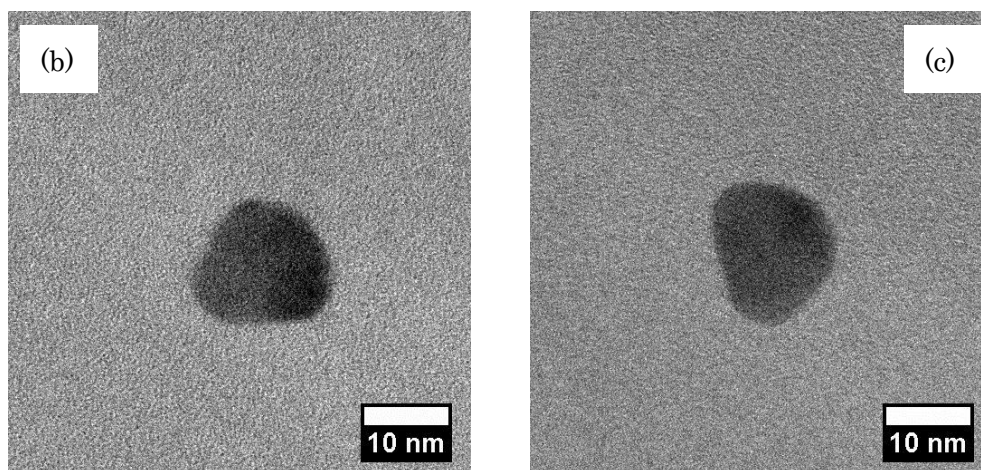
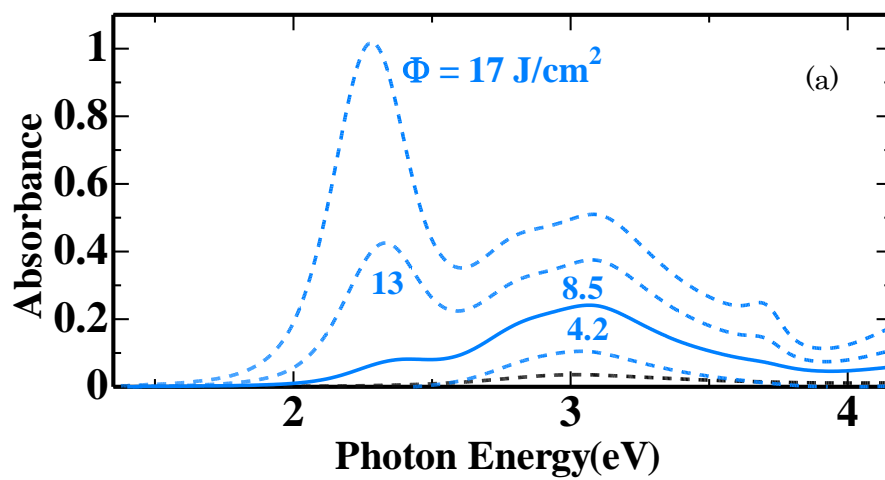
さらに、Figure 42 に  $\Phi_{\text{thres}}$  未満である  $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$  照射後の水溶液に対する結果を示す。Figure 42(a) の実線で示されている  $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$  照射後 UV-vis スペクトルでは、吸光度の最大値も 0.2 程度であり、形成されているナノ粒子の量は非常に少ないと考えられる。また、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  と推測されるピークは明瞭に観察することはできないが、2.3eV 近傍に小さなピーク状のコブが見られた。Figure 42 (a)の $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$ 照射後の水溶液に対する TEM 観察結果を示す。 $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$ では六角板状粒子は観察されず、粒径約 15nm 程度のコントラストが一様な板状ライクな粒子が観察された。



**Figure 40** cyan ( $E_{\text{ir}}=2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ :106mM)中で、照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )を十分に超えて形成された6角板銀ナノ粒子の代表例。(a)UV-vis スペクトル、(b)TEM 観察像((a)実線 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ 試料に対応)、(c) (b)のような $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ 試料に対応するTEM 像から見積もられたヒストグラム。



**Figure 41** cyan( $E_{ir}=2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ :106mM)中で、照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )近傍で形成された六角板銀ナノ粒子の代表例。(a)UV-vis スペクトル、(b)(c)(d)(e)TEM 観察像((a)実線 $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$ 試料に対応)、(f)のような $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ 試料に対応する TEM 像から見積もられたヒストグラム。



**Figure 42** cyan( $E_{ir}=2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ :106mM)中で、照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )未満で形成された銀ナノ粒子の代表例。(a)UV-vis スペクトル、(b)(c)TEM 観察像((a)実線 $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$  試料に対応)

### 3-2-2 X線小角散乱(SAXS)測定による粒子形態及び前駆状態の評価

Table 2 に X 線小角散乱(SAXS)測定に用いた cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液(SC: 6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 106mM)試料の照射時間、及び照射量( $\Phi$ )を示す。試料作製は、恒温槽内  $36^\circ\text{C}$  で、これまでの実験から 6 角板の形成効率が最も高くなる条件で行った。

Figure 43 に、 $\Phi = 0, 4.2, 8.5, 13, 17, 25, 34 \text{ J/cm}^2$  光照射したクエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルを示す。本試料における  $\Phi_{\text{thres}}$  は約  $13 \text{ J/cm}^2$  であり、 $\Phi_{\text{thres}}$  を越えた試料において  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  が明瞭に観測される。

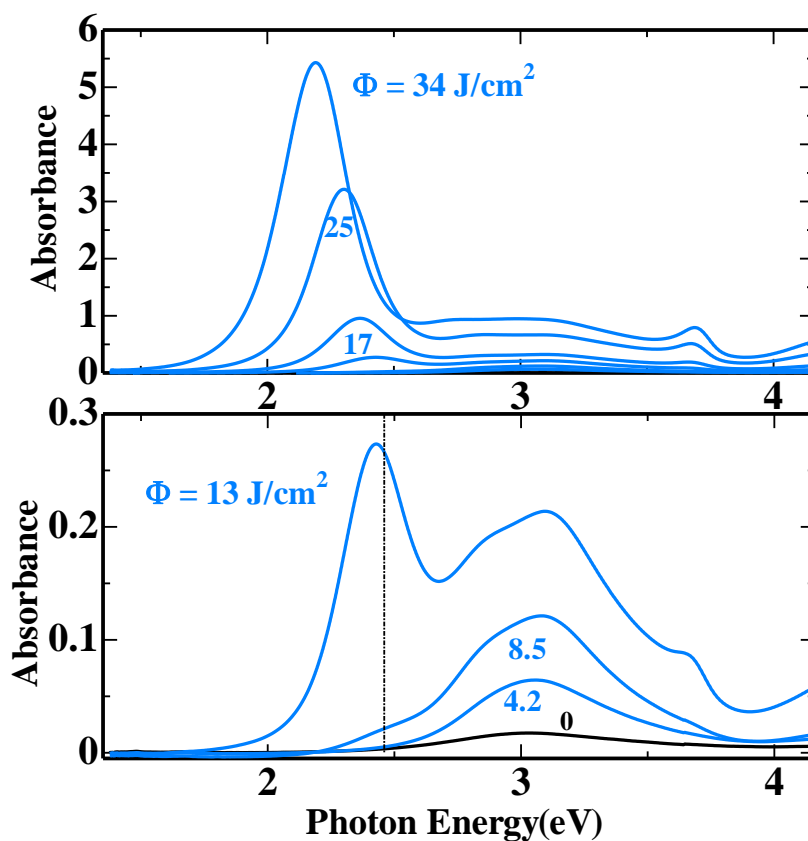
Figure 45 にそれぞれの UV-vis スペクトルをガウス関数による 4 成分解析したものを示す。Figure 45 (a),(b),(c),(d) 全ての解析結果において、最も低エネルギー側にある、且つ強度が 1 番大きいピークが、6 角板の面内双極子由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )であり、そのピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )から、我々の過去の実験結果から分かっている関係式  $D_{\text{hex}} = 140 - 49.1 E_{\text{hex}}[111]$  を用いて 6 角板辺長を推定した。その結果、Figure 45 (a)  $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$ , (b)  $\Phi = 17 \text{ J/cm}^2$ , (c)  $\Phi = 25 \text{ J/cm}^2$ , (d)  $\Phi = 34 \text{ J/cm}^2$  で、それぞれ平均 6 角板辺長は、 $D_{\text{hex}} = 20, 24, 27, 33 \text{ nm}$  と推定された。

Figure 44 に Figure 45 のフィッティング解析から得られた  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度とそのピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )を示す。なお、Figure 44(a)の右縦軸には  $E_{\text{hex}}$  から推定される  $D_{\text{hex}}$  を示す。この結果から、本試料においては  $\Phi_{\text{thres}} = 13 \text{ J/cm}^2$  以降の光照射量増大に伴い、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度が線形的増加し、また  $E_{\text{hex}}$  が徐々にあるが低エネルギー側へシフト (6 角板辺長の微増) することが分かる。この試料に対して、溶液中に含まれるナノ粒子の形態評価が可能である SAXS 測定を行い、水溶液中の銀ナノ粒子の形態を評価するとともに、 $\Phi_{\text{thres}} = 13 \text{ J/cm}^2$  近傍及び未満での 6 角板銀ナノ粒子のエンプリオとなる前駆体の検出を試みた。

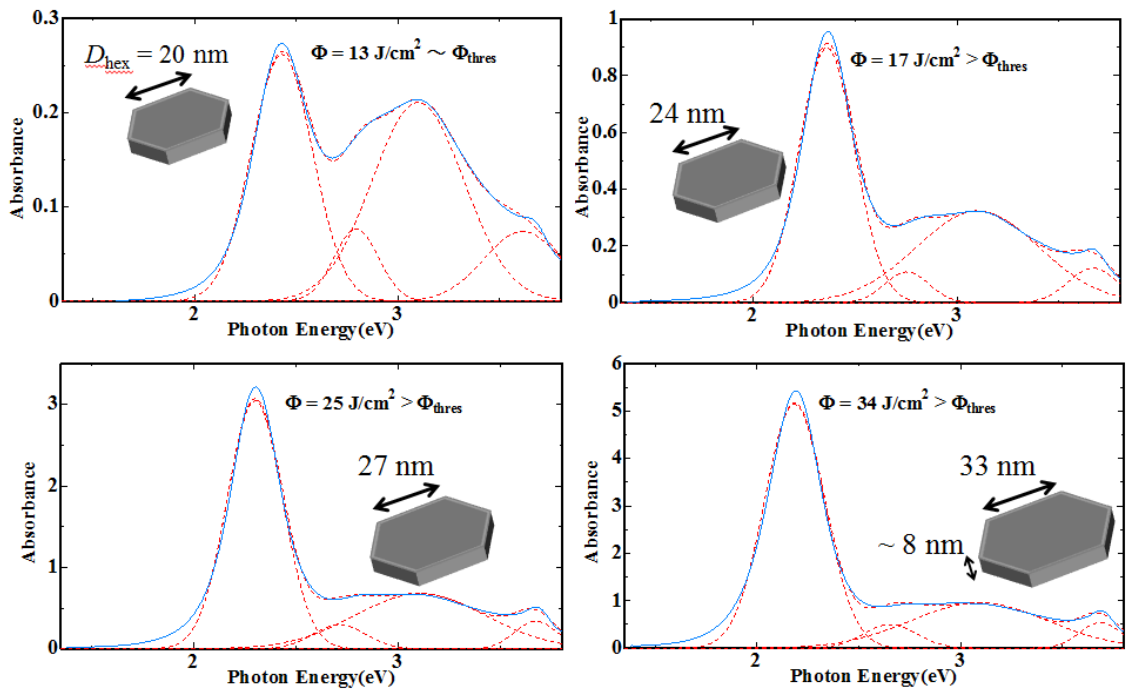
SAXS 測定は高エネルギー研究機構(PF BL-15A2)にて、Figure 43 の吸光を示す予め準備した試料溶液へ X 線を照射することで測定を行った。カメラ長  $3.5\text{m}$ 、X 線の波長を  $0.12\text{nm}$ 、 $0.025 \text{ nm}^{-1} < q < 2.87 \text{ nm}^{-1}$  と設定した。また、試料溶液を低温 ( $6^\circ\text{C}$ ) 且つフロー状態 (流速に関しては以下を参照) とすることで X 線照射による  $\text{Ag}^+$  の還元などによる状態変化の軽減を図った。さらに 10 秒程度の露光を数 10 回行い、X 線照射に起因するプロファイル変化が見られない露光回数までデータを積算することで、高 S/N 比化を図った。ここで、フロー状態(試料溶液を一定の速度で流す)のとする方法として、ペリスタポンプを用いて試料ホルダーにセットしたセル内を溶液が常に流れている状態とした。なお、流量は  $5.3 \mu\text{L/s}$  とし、これ以上の流量としても X 線露光による試料溶液の損傷に影響が生じなかった。

**Table 2** X線小角散乱(SAXS)測定に用いた試料の照射時間及び照射量。cyan( $E_r=2.46$  eV) 光照射、作製温度  $36^\circ\text{C}$ 、クエン酸銀:6.6mM,  $\text{NH}_3$ :106mM の溶液濃度の条件で試料を作製した。

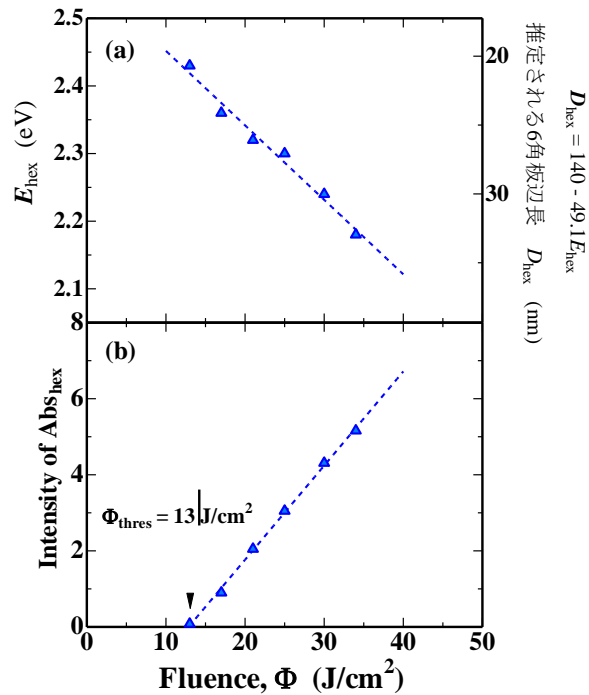
照射時間(hour)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
照射量 $\Phi(\text{J}/\text{cm}^2)$	0	4.2	8.5	13	17	25	34



**Figure 43** X線小角散乱(SAXS)測定に用いた cyan 光( $E_r=2.46$  eV)照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。



**Figure 45** X線小角散乱(SAXS)測定に用いた cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルのガウス関数による4成分解析。(a)  $\Phi = 13$  J/cm<sup>2</sup>, (b)  $\Phi = 17$  J/cm<sup>2</sup>, (c)  $\Phi = 25$  J/cm<sup>2</sup>, (d)  $\Phi = 34$  J/cm<sup>2</sup>。最も低エネルギー側にある強度が1番大きいピーク( $Ab_{shex}$ : 六角板の面内双極子由来の吸光)から、六角板辺長( $D_{hex} = 140 \cdot 49.1 E_{hex}$ )を推定した。ここで  $E_{hex}$  は  $Ab_{shex}$  のピーク位置である。



**Figure 44** ガウス関数によるフィッティングから抽出された六角板銀ナノ粒子由来の吸光( $Ab_{shex}$ )の照射量( $\Phi$ )依存性。横軸  $Ab_{shex}$  の(a)ピーク位置、(b)ピーク強度。

### 3-3-2-1 ギニエプロットによる粒子サイズの解析

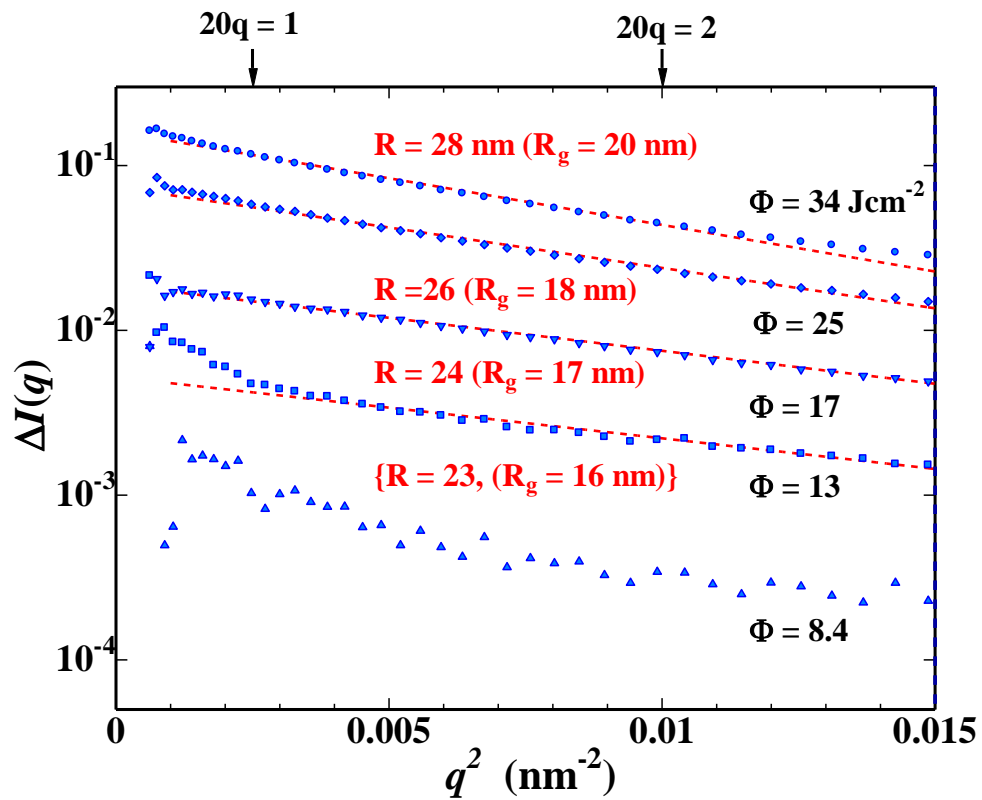
Figure 46 に、cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する差分 SAXS プロファイルを Guinier プロットしたときの照射量( $\Phi$ )依存性を示す。このとき、ナノ粒子形成による散乱を解析するため、光照射前のクエン酸銀水溶液の SAXS スペクトルをバックグラウンドとし、光照射後のクエン酸銀水溶液の SAXS スペクトルとの差分散乱強度 $\Delta I$ で評価している。赤破線は、プロット点の  $Rq < 2$  以下の領域を直線近似したものである。さらに指数近似した直線の傾きから、Guinier の式( $\ln I(q) = -q^2 R_g^2/3 + \ln I(0)$ )を用いることで、慣性半径  $R_g$  を算出し、円板を仮定したときの円板半径  $R(\sqrt{2}R_g)$  を赤字で示している。

UV-vis スペクトルのガウス関数によるフィッティングにより抽出した 6 角板面内双極子由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )より算出した照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}(13\text{J}/\text{cm}^2)$ )未満の $\Phi = 4.2\text{ J}/\text{cm}^2$ では、ギニエ領域における光照射前のクエン酸銀水溶液との散乱プロファイルにほとんど変化は見られない。 $\Phi = 8.5\text{ J}/\text{cm}^2$ でも、やはりその変化はあまり見られず、 $\Delta I$ が小さく差分散乱成分に大きなバラつきがみられる。 $\Phi_{\text{thres}} \sim 13\text{J}/\text{cm}^2$ では、 $q^2 < 0.004\text{nm}^{-2}$ において近似曲線がプロット点から近似曲線が外れることから、多少信頼性に欠けるが、曲線の傾きから求めた円板半径  $R$  は  $23\text{ nm}$  となる。これは、Figure 45, Figure 44 に示した UV-vis から推定される 6 角板辺長  $D_{\text{hex}} = 20\text{nm}$  と良い対応を示す。 $\Phi_{\text{thres}} < \Phi$ で、同様の操作を行うことで、求めた円板半径  $R$  は、 $\Phi = 17, 25, 34\text{ J}/\text{cm}^2$  で、それぞれ  $R = 23, 26, 28\text{ nm}$  となる。これらに関しても UV-vis から推定される 6 角板辺長  $D_{\text{hex}} = 24, 27, 33\text{ nm}$  と酷似した。

また、別日に同一条件で作製した試料の TEM 観察像 Figure 40 及び Figure 41 の  $D_{\text{hex}}(\Phi = 13\text{ J}/\text{cm}^2$  で  $D_{\text{hex}} = 16\text{nm}$ 、 $\Phi = 42\text{ J}/\text{cm}^2$  で  $D_{\text{hex}} = 31\text{nm}$ )ともかなり良く一致する。

従って、本結果から、 $\Phi_{\text{thres}}$  未満の形態の解析には及ばなかったが、 $\Phi_{\text{thres}}$  近傍から、やはり慣性半径  $R_g = 16\text{ nm}$  程度の散乱体が観察され、円板を仮定したものの円板半径  $R$  と UV-vis スペクトル及び TEM 観察像における 6 角板辺長  $D_{\text{hex}}$  がよく一致する。また、 $\Phi$  増加に伴いその  $\Delta I$  が大きくなっていくことから、 $\Phi$  増加に伴い、銀ナノ粒子の数密度の増大が生じていることが示唆された。





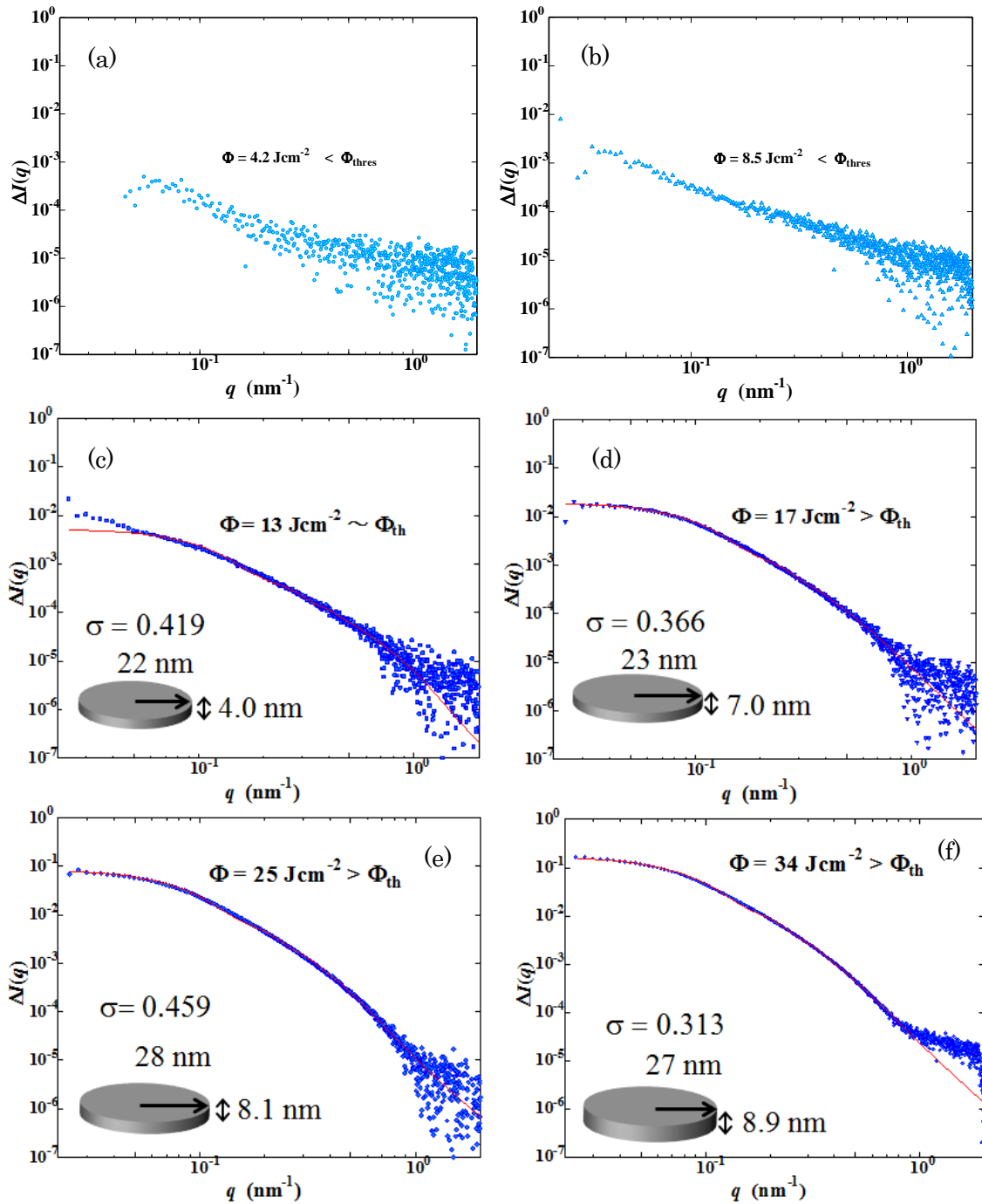
**Figure 46** cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する差分 SAXS スペクトルを Guinier プロットしたときの照射量( $\Phi$ )変化。赤破線は、プロット点を  $Rq < 2$  以下の領域を指数近似したものである。さらに近似した直線の傾きから慣性半径  $R_g$  を算出し、円板半径  $R$  としたものを赤字で示している。

### 3-3-2-3 ソフトウェア scatter によるスペクトル解析から評価した銀ナノ粒子形態

ギニエ領域よりも高波数( $q$ )側の領域から散乱体形状に関する情報が得られる。そこで、ソフトウェア scatter を用いることで、各照射量( $\Phi$ )の試料に対する差分 SAXS スペクトルに関して、それぞれフィッティングを行った。Figure 47 に、cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン銀水溶液の差分 SAXS スペクトルとソフトウェア scatter により、円板形状を仮定することでフィッティングしたフィッティング曲線を示す。

Figure 47(a),(b)に、 $\Phi_{\text{thres}}$  未満の $\Phi = 4.2 \text{ J/cm}^2$  及び $\Phi = 8.5 \text{ J/cm}^2$ における差分 SAXS 散乱スペクトルを示す。 $\Phi = 4.2 \sim 8.5 \text{ J/cm}^2$ では、散乱成分が非常に小さくバラつきも大きい。それ故に、球状、円板状、棒状等、いずれの形状を仮定してもフィッティングすることはできなかった。Figure 47(c)より、 $\Phi_{\text{thres}}$  近傍である $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$ からは、 $q = 0.03\text{nm}^{-1}$ の領域でフィッティング曲線からズレが生じてしまうが、円板半径  $R = 22 \text{ nm}$ , 厚さ  $t = 4.0 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.491$  の形状を仮定すると実験結果と良い対応を示す。Figure 47(d), (e), (f)より、 $\Phi_{\text{thres}}$  以上の $\Phi$ 試料において、それぞれ同様の解析を行うと、 $\Phi = 17, 25, 34 \text{ J/cm}^2$  で、 $R = 23 \text{ nm}$ ,  $t = 7.0 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.366$ 、 $R = 28 \text{ nm}$ ,  $t = 8.1 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.459$ 、 $R = 27 \text{ nm}$ ,  $t = 8.9 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.313$  で結果をよく再現できる。これらの結果から、 $\Phi_{\text{thres}}$  値以上では、厚さ約  $8\text{nm}$  の板状粒子が、辺長の微増を伴い、数密度の増大を示していることが考えられる。

ギニエ領域の傾きから算出した円板半径  $R = 22\text{nm}$ ( $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$ ),  $23\text{nm}$ ( $\Phi = 17 \text{ J/cm}^2$ ),  $28\text{nm}$ ( $\Phi = 25 \text{ J/cm}^2$ ),  $27\text{nm}$ ( $\Phi = 34 \text{ J/cm}^2$ )ともほぼ一致することから解析としても妥当だといえる。

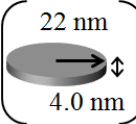
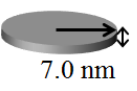
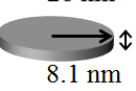
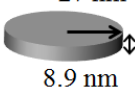
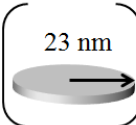
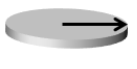
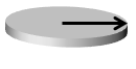
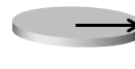
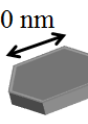
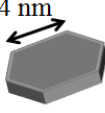
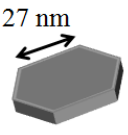
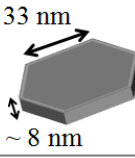


**Figure 47** cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン銀水溶液の差分 SAXS スペクトルとソフトウェア scatter による円板形状を仮定したフィッティング。(a) $\Phi = 4.2\text{ J/cm}^2$ , (b)  $\Phi = 8.5\text{ J/cm}^2$ , (c) $\Phi = 13\text{ J/cm}^2$ , (d)  $\Phi = 17\text{ J/cm}^2$ , (e)  $\Phi = 25\text{ J/cm}^2$ , (f)  $\Phi = 34\text{ J/cm}^2$ 。 $\Phi_{\text{thres}}$  未満の $\Phi = 4.2\text{ J/cm}^2$  及び $\Phi = 8.5\text{ J/cm}^2$  では、いずれの形状を仮定したフィッティングも散乱成分が小さく難しい。 $\Phi = 13 \sim 34\text{ J/cm}^2$  では、それぞれ下図に表した厚さと辺長の円板を仮定したときのフィッティング曲線を赤線で示す。

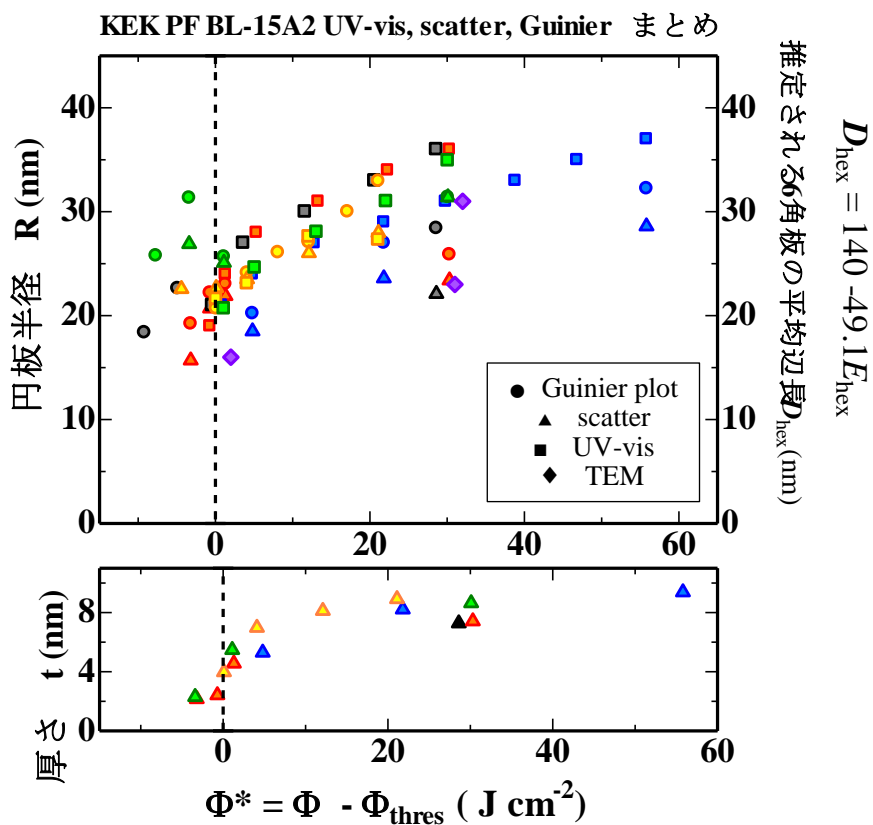
### 3-2-3 本節のまとめ

Figure 48 に、UV-vis スペクトル、TEM 観察像、SAXS スペクトルのギニエ領域の解析及びソフトウェア scatter を用いた形態解析から求めた銀ナノ粒子形態の照射量( $\Phi$ )依存性の一覧を示す。Figure 48 より、UV-vis スペクトルや TEM 観察像だけでなく、SAXS 測定を用いても  $\Phi_{\text{thres}}$  未達の銀ナノ粒子の散乱成分は少なく、その形態を判断する事は出来なかった。そして、 $\Phi_{\text{thres}}$  近傍  $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2$  においては、SAXS スペクトルからそのバラつきが少し大きく、解析結果の信頼性は欠けるが円板半径  $R = 22 \sim 23 \text{ nm}$  程度の散乱体が得られていることが分かった。 $\Phi_{\text{thres}}$  以上の  $\Phi = 17, 25, 34 \text{ J/cm}^2$  においては、全ての結果において良い対応を示し、 $\Phi_{\text{thres}}$  近傍で形成された六角板銀ナノ粒子の辺長の微増と、 $\Phi$  増加に伴う数密度の増加が示唆された。

Figure 49 に、UV-vis スペクトル、TEM 観察像、SAXS、それぞれの測定から解析された銀ナノ粒子形態の照射量依存性を示す。ここで、横軸は  $(\Phi - \Phi_{\text{thres}})$  とし、縦軸を円板半径 ( $R$ )、UV-vis スペクトルから推定される六角板辺長 ( $D_{\text{hex}}$ )、六角板及び円板の厚さ ( $t$ ) とした。いずれの結果も  $\Phi_{\text{thres}}$  近傍から板状の異方性を有した核が創生され、 $\Phi$  増加に伴い厚さにあまり変化はないが、 $D_{\text{hex}}$  の微増が確認された。

	$\Phi_{\text{thres}}$				
$\Phi$ ( $\text{J/cm}^2$ )	8.5	13	17	25	34
<b>SAXS</b> <i>Scatter</i> (*Assume the Disk shape)	<b>Not observed</b>	 22 nm 4.0 nm	 23 nm 7.0 nm	 28 nm 8.1 nm	 27 nm 8.9 nm
<i>Guinier plott</i> (*Assume the Disk shape)	<b>Not observed</b>	 23 nm	 24 nm	 26 nm	 28 nm
(TEM) & UV-vis	<b>Not observed</b>	 20 nm	 24 nm	 27 nm	 33 nm ~ 8 nm

**Figure 48** 各測定系及び解析手法から得られた銀ナノ粒子形態のまとめ。UV-vis の六角板由来の吸光 ( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ ) からそのピーク位置  $E_{\text{hex}}$  を求めることで、六角板辺長 ( $D_{\text{hex}}$ ) が推定された。 ( $D_{\text{hex}} = 140 - 49.1 E_{\text{hex}}$  [111])



**Figure 49** 各測定系及び解析手法から得られた cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液中で形成された銀ナノ粒子形態の照射量依存性。SAXS に関しては、KEK-PF BL-15A2 にて得られたデータを全て記載している。

### 3-3 溶液濃度が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

前述したように、我々の過去の研究[110][111][113]では、温度 36°C、照射光エネルギー  $E_r = 2.46\text{eV}$ 、濃度条件がクエン酸銀(SC): 6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 132mM, ( $\text{NH}_3/\text{SC} = 20$ )で六角板銀ナノ粒子を単分散的且つ効率よく形成される条件とされていた。さらに、六角板銀ナノ粒子形成には、照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )の存在が示唆されている。この $\Phi_{\text{thres}}$ 未満における六角板銀ナノ粒子の前駆状態に関して、3-1節及び3-2節にて、UV-vis スペクトル、TEM 観察、SAXS 測定から相補的に調査した結果を示してきたが、その詳細に関しては明らかになっていない。

ここで、六角板の種となるエンブリオの形成には、照射光エネルギー( $E_r$ )、作製温度以外に初期の SC と  $\text{NH}_3$  の化学状態が深く関与していると考えられる。なぜなら、我々の溶液系では SC 由来のクエン酸が保護剤としてだけでなく還元剤としても機能し、 $\text{NaBH}_4$  等の強い還元剤を必要とすることなく、可視光で  $\text{Ag}^+$  の光還元が生じるからである。[110-113] これに関しては、我々の溶液系における  $\text{Ag}^+$  濃度が、他のクエン酸を含む系での報告例 [24][37][51][70]における  $\text{Ag}^+$  濃度(1 mM 以下)と比較して、数 10 倍~数 100 倍高いことにも起因していると考えられる。例えば、1つの SC 分子に3つの銀イオン  $\text{Ag}^+$  が含まれると仮定すると、SC(6.6mM)に含まれる  $\text{Ag}^+$  濃度は、19.8 mM となり先の報告例と比較すると非常に高い。また、それに伴いクエン酸濃度も数 10 倍~数 100 倍高いことからその還元能や分散能を有効に利用できていると考えられる。

また、核生成・成長過程においても、SC と  $\text{NH}_3$  の濃度が重要な役割を担う。クエン酸のカルボキシル基は、六角板底面である{111}面に選択的に吸着し、{111}面の表面エネルギーを安定化し、{111}面に沿った結晶成長を促すことが報告されている。[38]また、SC は中性の水に難溶であるが、 $\text{NH}_3$  添加により SC 水溶液を作製可能となる。これに関しては、 $\text{Ag}^+$  を  $\text{NH}_3$  過多の溶液に溶解させた系では、ジアンミン銀イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体の形成がなされるという報告[117]があり、我々の溶液系においても SC(6.6mM)に含まれると考えられる  $\text{Ag}^+$ (19.8 mM)をすべて  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体とするためには理論上 39.6mM の  $\text{NH}_3$  が最低限必要であり、我々のこれまでの結果から SC:6.6mM を超純水中に溶かすためには、53mM の  $\text{NH}_3$  濃度が必要であり、良い対応を示している。また、 $\text{NH}_3$  は、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体を形成させることができるので、意図的に遊離している  $\text{Ag}^+$  をトラップし、自己核生成されるナノ粒子量を調整することによってナノ粒子の粒径を揃えるといった役割も有する。[117]加えて、クエン酸の銀{111}面への吸着過程には、pH も影響してくることを考えると、 $\text{NH}_3$  による pH 向上がナノ粒子形成機構に及ぼす影響も大きいと考えられる。

このような背景から、本節では、初期の  $\text{NH}_3$  と SC の濃度が最終生成物の形態ならびに粒子形成機構にどのような影響を及ぼすのかを精査した。

濃度条件は、これまでの我々の研究結果を踏まえ、SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>:132mM (NH<sub>3</sub>/SC = 20)を基準濃度として、その濃度比を保った状態で希釈した場合の濃度条件(Table 4、Table 5)、SC濃度を固定して、NH<sub>3</sub>濃度を減少させた場合の濃度条件(Table 3)、NH<sub>3</sub>濃度を固定して、SC濃度を減少させた場合の濃度条件(Table 6)に分けて、銀ナノ粒子形成に与える溶液濃度の影響を検証した。

**Table 3.** SC濃度を一定とし、NH<sub>3</sub>濃度を变化させた場合の濃度条件

SC	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
NH <sub>3</sub>	158	132	106	79	53
NH <sub>3</sub> /SC	24	20	16	12	8

**Table 4.** 濃度比 1:20 で全体濃度を減少させた場合の濃度条件

	従来の条件	2倍希釈	3倍希釈	8倍希釈	16倍希釈	20倍希釈
SC	6.6	3.3	2.2	0.8	0.4	0.33
NH <sub>3</sub>	132	66	44	16.5	8.3	6.6
NH <sub>3</sub> /SC	20	20	20	20	20	20

**Table 5.** 濃度比 1:16 で全体濃度を減少させた場合の濃度条件

	従来の条件	2倍希釈	3倍希釈	4倍希釈	8倍希釈	20倍希釈
SC	6.6	3.3	2.2	1.65	0.83	0.33
NH <sub>3</sub>	106	53	35	26	16.5	5.28
NH <sub>3</sub> /SC	16	16	16	16	16	16

**Table 6.** NH<sub>3</sub>濃度を一定とし、SC濃度を減少させた場合の濃度条件

SC	6.6	3.3	2.2
NH <sub>3</sub>	132	132	132
NH <sub>3</sub> /SC	20	40	60

### 3-3-1 SC 濃度一定で、NH<sub>3</sub> 濃度を変化させた場合

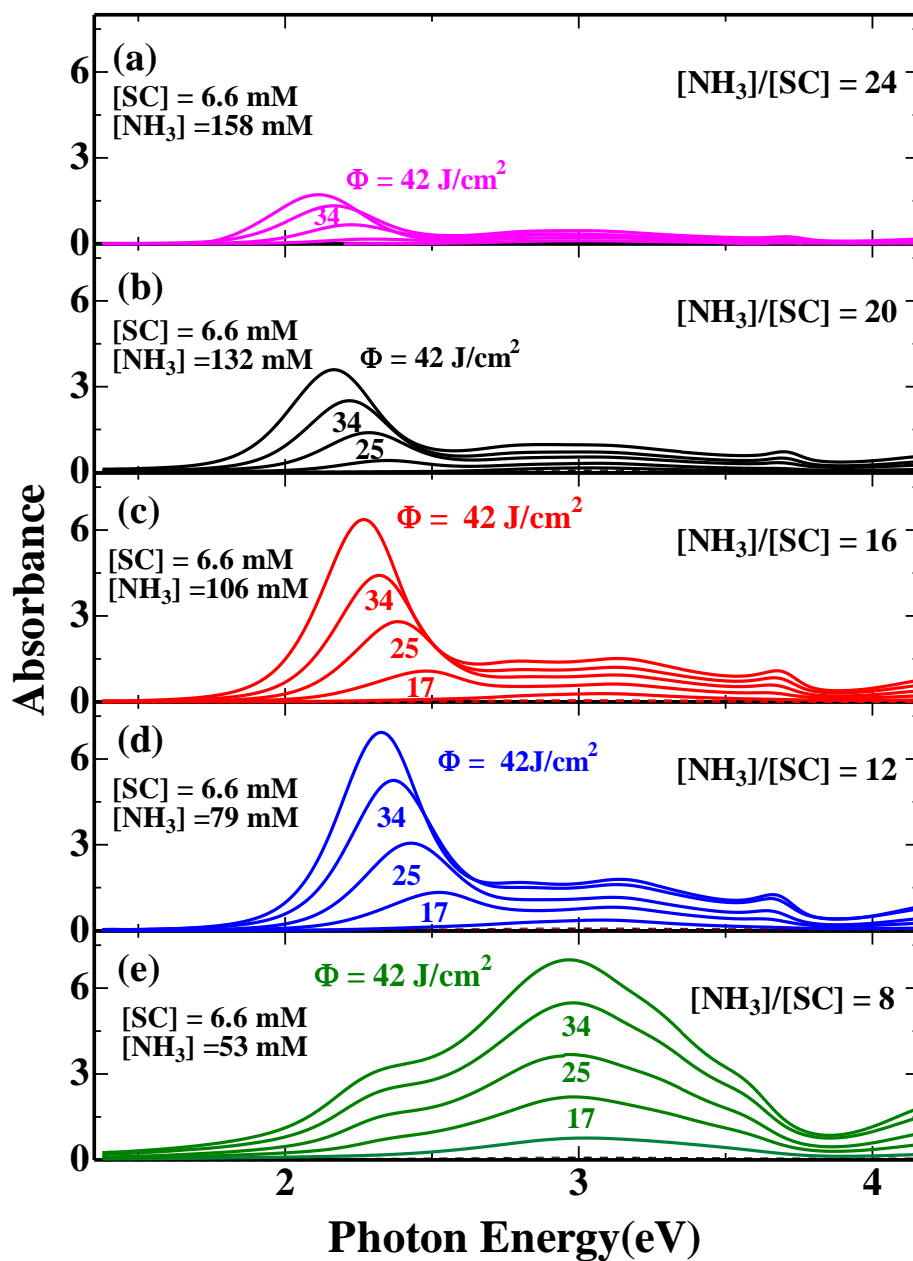
Figure 50 に、SC 濃度を 6.6 mM と一定にし、NH<sub>3</sub> 濃度を変化させた場合の濃度条件における結果を示す。Figure 50(b) には、基準となる濃度比[NH<sub>3</sub>]/[SC] = 20 である NH<sub>3</sub> : 132 mM の濃度条件の結果を示す。また、Figure 50(a), (c), (d), (e)には、濃度比[NH<sub>3</sub>]/[SC]をそれぞれ 24 (SC:6.6mM , NH<sub>3</sub>:158mM)、16 (SC:6.6mM , NH<sub>3</sub> :79mM)、12 (SC:6.6mM , NH<sub>3</sub> :79mM)、8 (SC:6.6mM , NH<sub>3</sub> :53mM)と NH<sub>3</sub> 濃度のみを減少させ[NH<sub>3</sub>]/[SC]を変化させた条件における結果を示す。

これまで我々が行ってきた基準となる濃度比[NH<sub>3</sub>]/[SC] = 20 での結果 Figure 50 (b)では、 $\Phi = 17 \text{ J/cm}^2$  以上において、照射光(cyan = 2.46 eV)のエネルギー近傍から出現し、 $\Phi$  増加に伴い少しずつ低エネルギー側にシフトする明瞭な吸光ピークが観測される。これは、六角板銀ナノ粒子面内双極子由来の吸収ピーク(Abs<sub>hex</sub>)であることがすでに分かっている。さらに、この六角板銀ナノ粒子由来の吸光ピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )と六角板銀ナノ粒子辺長( $D_{\text{hex}}$ )には、 $D_{\text{hex}} = 40\text{-}49.1 E_{\text{hex}}$  という統計的な関係が成り立つことが過去の研究の UV-vis スペクトルとそれに対応する TEM 像の結果から分かっている。[111]一方で、六角板厚さ由来の吸収ピークは、共通して 3.7eV 近傍に観察され、板状粒子の面外四極子由来であると考えられる。[116]厚さはクエン酸の六角板上面 111 面への吸着によって制御されていると考えられ[38]、TEM 像からも約 8nm で一定であることも分かっている。[111]また、Abs<sub>hex</sub> の吸光強度は、形成された六角板の数密度に比例する。

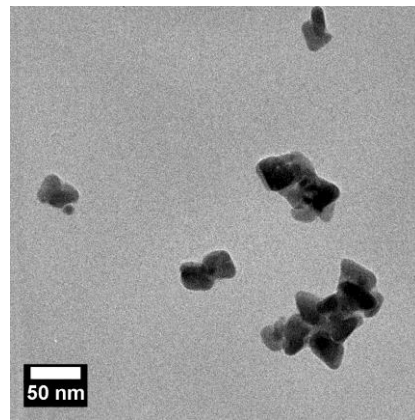
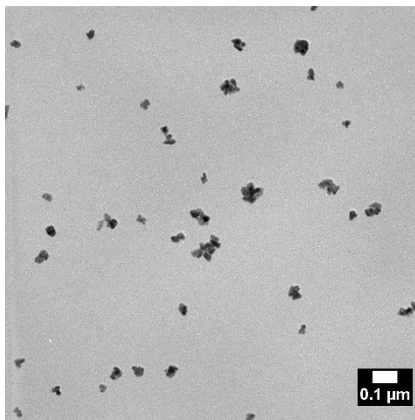
Figure 50(a)-(d)に示されるように、[SC]=6.6mM かつ[NH<sub>3</sub>]/[SC] = 24~12 までは Abs<sub>hex</sub> が単一的且つ明瞭に観察された。これらに対して Figure 50(e)の [NH<sub>3</sub>]/[SC] = 8 では、Abs<sub>hex</sub> とは異なって 3eV 近傍のブロードなピークの増大が見られた。ここで、Figure 50 (e)の  $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  に対応する水溶液の TEM 像からは、大きさ約 30nm の多角形状粒子からなる凝集物が確認された。そして、[NH<sub>3</sub>] = 53mM ([NH<sub>3</sub>]/[SC] = 8) よりも低 NH<sub>3</sub> 濃度では、6.6mM の SC が超純水に完全に溶解できなかった。これらの結果は、SC の溶解だけでなく六角板銀ナノ粒子形成にも NH<sub>3</sub> 濃度にしきい値が存在することを示している。

ここで、Abs<sub>hex</sub> が明瞭に観察される Figure 50(a), (b), (c)の吸光スペクトルをより詳細に比較すると、Abs<sub>hex</sub> の強度の増加率 (すなわち六角板形成率) や  $E_{\text{hex}}$  (すなわち  $D_{\text{hex}}$ ) が NH<sub>3</sub> 濃度で異なってくるようである。そこで、ガウス関数を用いたスペクトルフィッティングを行うことで Abs<sub>hex</sub> の光照射量変化を評価し、その結果を Figure 55 に示す。Figure 55(a)より、SC=6.6mM と一定で NH<sub>3</sub> 濃度が小さくなることで  $E_{\text{hex}}$  がより高エネルギー側から出現する、すなわち  $D_{\text{hex}}$  が減少する傾向があることが分かった。一方、 $\Phi_{\text{thres}}$  は、1:20(SC: 6.6 mM, NH<sub>3</sub> : 132 mM)、1:16(SC:6.6mM , NH<sub>3</sub> :106mM)、1:12(SC:6.6mM , NH<sub>3</sub> :79mM) で、それぞれ 13.9 J/cm<sup>2</sup>, 11.9 J/cm<sup>2</sup>, 11.1 J/cm<sup>2</sup> と減少する傾向は見られるが NH<sub>3</sub> の変化の割合ほど大きな減少ではない。





**Figure 50** SC 濃度(6.6 mM)一定で、 $\text{NH}_3$  濃度を変えた濃度条件の溶液への cyan(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液に対応する UV-vis スペクトルの照射量依存性。  
 $\text{NH}_3$  濃度と  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}]$  : (a) 158 mM, 24、(b) 132 mM, 20、(c) 106 mM, 16、(d) 79 mM, 12、  
 (e) 53 mM, 8。



**Figure 51** cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射( $\Phi = 42$  J/cm<sup>2</sup>)クエン酸銀水溶液([NH<sub>3</sub>] / [SC] = 53 mM / 6.6 mM)に対する TEM 観察像。

### 3-3-2 濃度比を一定に保った状態で全体の濃度を減少させた場合

Figure 52 に、の基準となる SC: 6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM の濃度条件から、[NH<sub>3</sub>]/[SC] = 20 を固定し、全体濃度を希釈した条件の各溶液に cyan 光(2.46 eV)照射した際の UV-vis スペクトルの照射量( $\Phi$ )依存性を示す。Figure 52(a)には、SC: 6.6 mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM の濃度条件の結果を示し、Figure 52(b), (c), (d), (e)には、この濃度条件から、それぞれ、2 倍(SC:3.3mM , NH<sub>3</sub> :66mM)、3 倍(SC:2.2mM , NH<sub>3</sub> :44mM)、8 倍(SC:0.8mM , NH<sub>3</sub> :16.5mM)、16 倍(SC:0.4mM , NH<sub>3</sub> :8.3mM)、20 倍(SC: 0.33mM , NH<sub>3</sub> : 6.6mM)に希釈した濃度条件の結果を示す。

Figure 52(a), (b), (c)より、SC:6.6 mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM から、2 倍, 3 倍希釈の濃度条件までは、UV-vis スペクトルの $\Phi$ 依存性が酷似しており、同様のサイズ及び機構で 6 角板が形成されていると考えられる。そして、Figure 52(d)より、8 倍希釈の濃度条件では、Abs<sub>hex</sub> はブロードとなった。これは、板状粒子の分散の増大を示唆する。また、Figure 52(e)より、16 倍希釈の濃度条件では、さらにこの傾向が顕著となり、Abs<sub>hex</sub> がブロードとなり、 $\Phi$ 増加に伴う Abs<sub>hex</sub> の強度の増加率も大幅に減少した。

Figure 53 に、同様に[NH<sub>3</sub>]/[SC] = 16 と一定とし、全体濃度を希釈した条件の各溶液に cyan 光(2.46 eV)照射した際の UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 53 (a)には、SC: 6.6 mM, NH<sub>3</sub>: 106 mM の濃度条件の結果を示し、Figure 53 (b), (c), (d), (e)には、この濃度条件から、それぞれ、2 倍(SC:3.3 mM , NH<sub>3</sub> :53 mM)、3 倍(SC:2.2 mM , NH<sub>3</sub> :35 mM)、4 倍(SC:1.65 mM , NH<sub>3</sub> :26 mM)、8 倍(SC:0.83 mM , NH<sub>3</sub> :13 mM)、20 倍(SC: 0.33 mM , NH<sub>3</sub> : 5.3 mM)に希釈した濃度条件の結果を示す。Figure 53(b), (c)より、Figure 52 と同様に 2 倍, 3 倍希釈相当の濃度条件では、UV-vis スペクトルの $\Phi$ 依存性が酷似しており、同様のサイズ及び機構で 6 角板が形成されていると考えられる。また、Figure 53(d)より 8 倍希釈の濃度条件では、Abs<sub>hex</sub> はブロードとなり、 $\Phi$ 増加に伴う Abs<sub>hex</sub> の強度の増加率の低下と 3eV 近傍にピークが出現した。Figure 53(e)の 20 倍希釈の濃度条件では、さらにその傾向が顕著となった。

Figure 54 に、cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射( $\Phi = 42$  J/cm<sup>2</sup>)クエン酸銀水溶液([NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16、3 倍希釈(SC: 2.2 mM, NH<sub>3</sub>: 35 mM)) に対する TEM 観察像と 6 角板辺長のヒストグラムを示す。前節までの結果から、SC: 6.6 mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM の条件においては、平均辺長( $D_{hex}$ ) が 25~35 nm で平均標準偏差 $\sigma \sim 0.2$  の 6 角板銀ナノ粒子が形成されることが分かっているが、約 3 倍希釈(SC: 2.2 mM, NH<sub>3</sub>: 35 mM)濃度条件の本結果でも  $D_{hex} = 34$  nm, 平均標準偏差 $\sigma = 0.18$  の 6 角板が得られており良い対応を示している。この結果は、UV-vis スペクトルの  $E_{hex}$  と TEM 像から見積もられる  $D_{hex}$  の強い相関を示し、濃度比を一定とした場合、同サイズの 6 角板銀ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった。

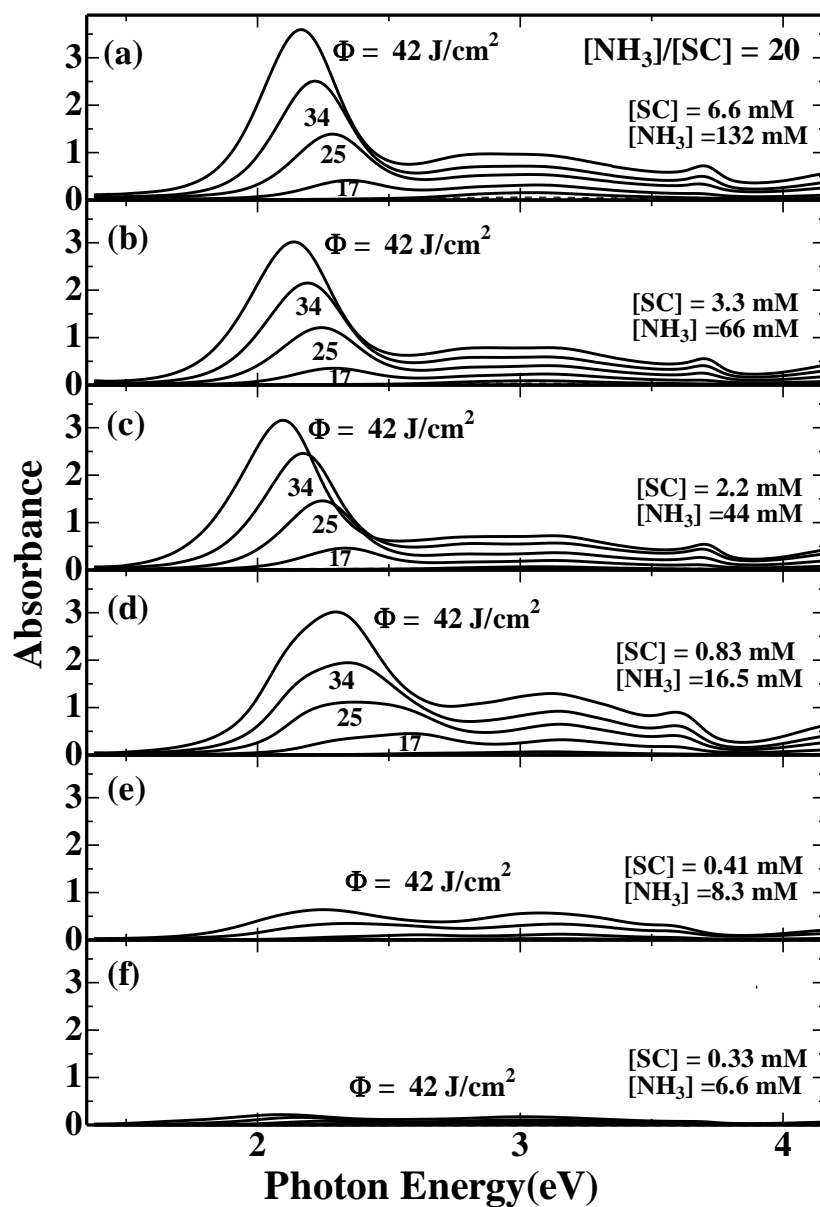
ここで、Abs<sub>hex</sub> が単一的、且つ明瞭に観測される [NH<sub>3</sub>] / [SC] = 12 ~ 20 の条件において、ガウス関数のフィッティングによる 4 成分解析を行うことで、Abs<sub>hex</sub> のみを抽出し、その

ピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )とそこから推定される  $D_{\text{hex}}$  及び  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度の $\Phi$ 依存性を調査した。

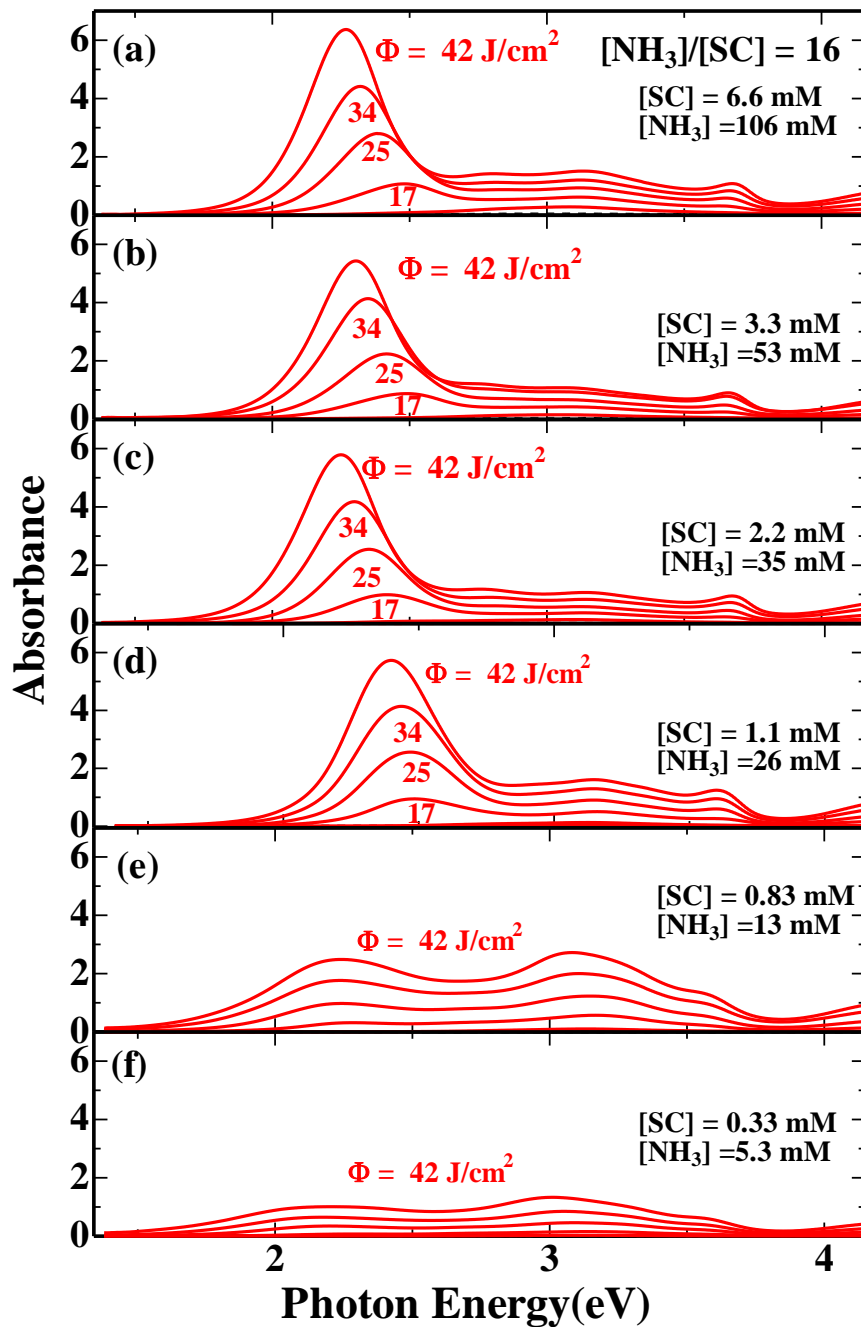
Figure 55(a)より、 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}]$ が小さい程、 $E_{\text{hex}}$ が高エネルギー側から出現する傾向があることが分かった。これは、 $D_{\text{hex}}$ の相対的に小さい6角板の形成を示唆する。また、 $\Phi$ 増加に伴う  $E_{\text{hex}}$ の減少、そこから推定される  $D_{\text{hex}}$ の微増は、傾き( $\Delta E_{\text{hex}}/\Delta\Phi$ )より、ほぼ一定であり、6角板の核成長速度はいずれの濃度においても、変わらないと考えられる。

Figure 55(b)より、 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}]$ が小さい程、 $\Delta\text{Abs}_{\text{hex}}/\Delta\Phi$ の増大がみられたことから、6角板の核形成速度の増大が示唆される。また、それぞれのプロット点を線形近似することにより、概算された6角板形成のための照射量しきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )は、 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 20, 16, 12$ で、それぞれ  $13 \text{ J/cm}^2, 12 \text{ J/cm}^2, 11 \text{ J/cm}^2$ であり、多少小さくなる傾向はあるが、あまり変わらない。従って、 $\Phi_{\text{thres}}$ は溶液濃度にあまり影響を受けず、照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )によって決定付けられることが示唆された。

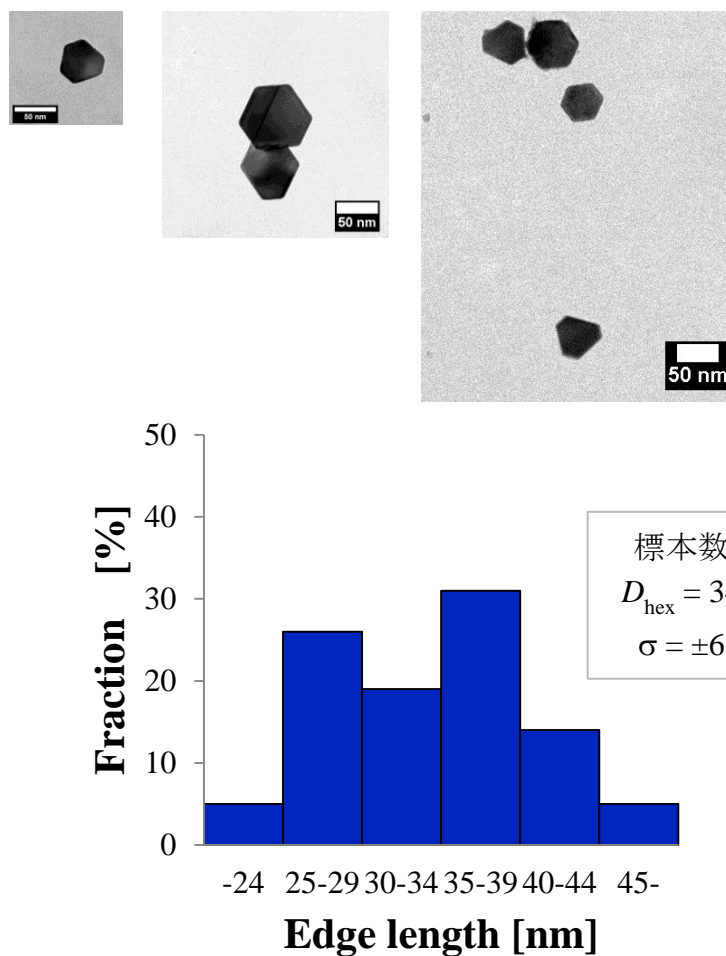
以上の結果より、6角板の  $D_{\text{hex}}$  やその形成率は、 $\text{Ag}^+$ の原料である SC 濃度の絶対値ではなく、SC と  $\text{NH}_3$  の濃度比によって決まること、 $\Phi_{\text{thres}}$  は主に  $E_{\text{ir}}$  によって決まることが示唆された。



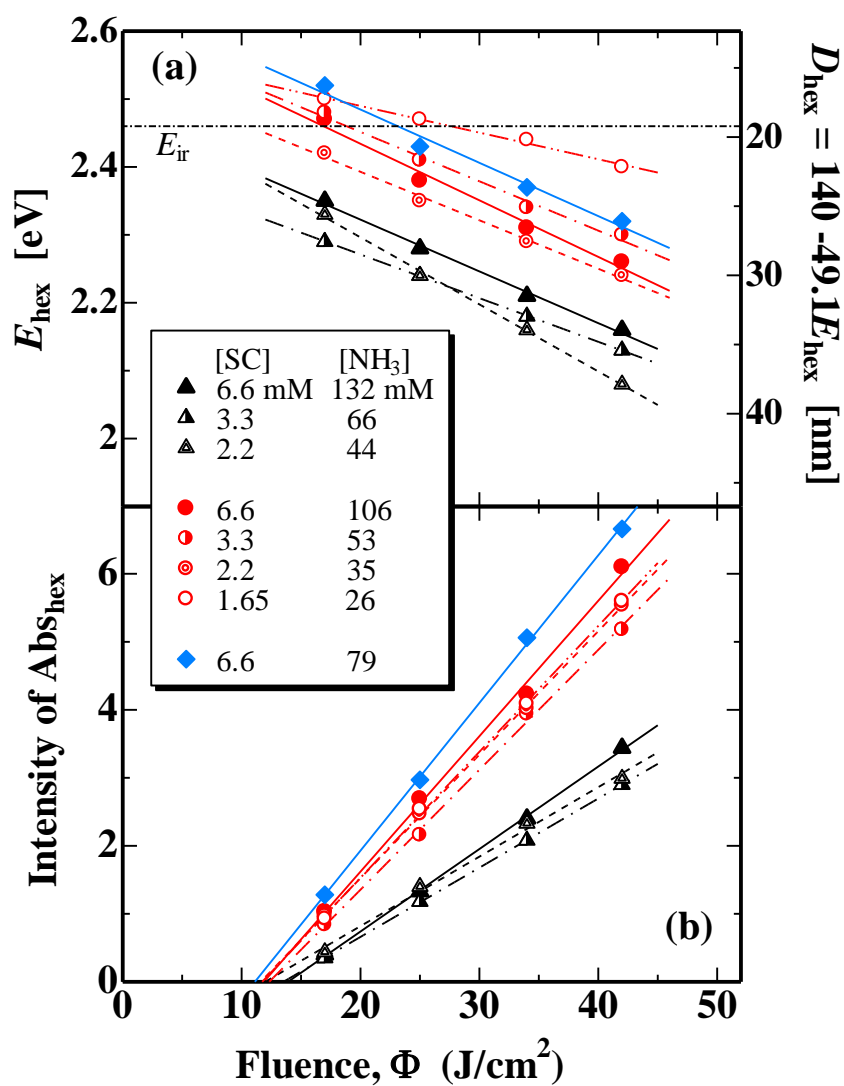
**Figure 52** 濃度比( $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 20$ )一定で、希釈した cyan 光( $2.46 \text{ eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。(a) 原液( $[\text{SC}] : 6.6 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 132 \text{ mM}$ )の濃度条件の結果を示し、(b) 2倍希釈( $[\text{SC}] : 3.3 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 66 \text{ mM}$ )、(c) 3倍希釈( $[\text{SC}] : 2.2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 35 \text{ mM}$ )、(d) 8倍希釈( $[\text{SC}] : 0.8 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 16.5 \text{ mM}$ )、(e) 16倍希釈( $[\text{SC}] : 0.4 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 8.3 \text{ mM}$ )、(f) 20倍希釈( $[\text{SC}] : 0.33 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] : 6.6 \text{ mM}$ )。



**Figure 53** 濃度比( $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 16$ )一定で、希釈した cyan 光(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。(a) 原液(SC: 6.6 mM,  $\text{NH}_3$ : 106 mM)の濃度条件の結果を示し、(b) 2 倍希釈(SC:3.3 mM,  $\text{NH}_3$ : 53 mM)、(c) 3 倍希釈(SC:2.2 mM,  $\text{NH}_3$ : 35 mM)、(d) 4 倍希釈(SC:1.65 mM,  $\text{NH}_3$ : 26 mM)、(e) 8 倍希釈(SC:0.83 mM,  $\text{NH}_3$ : 13 mM)、(f) 20 倍希釈(SC: 0.33 mM,  $\text{NH}_3$ : 5.3 mM)。



**Figure 54** cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )照射( $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ )クエン酸銀水溶液( $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 16, 3$  倍希釈( $\text{SC}: 2.2 \text{ mM}, \text{NH}_3: 35 \text{ mM}$ )) に対する TEM 観察像と 6 角板辺長のヒストグラム。



**Figure 55** 各濃度条件で作製された cyan( $E_{\text{r}} = 2.46\text{eV}$ )光照射クエン酸銀水溶液の UV-vis スペクトルから抽出された 6 角板銀ナノ粒子の LSPR 吸収由来の吸光ピーク ( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )の(a)ピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )とそこから推定される 6 角板辺長( $D_{\text{hex}}$ )、(b) 吸光強度、の照射量( $\Phi$ )依存性。



### 3-3-3 NH<sub>3</sub> 濃度一定で、SC 濃度を減少させた場合

Figure 56 に、NH<sub>3</sub> 濃度を 106 ~132 mM とほぼ一定とし、SC 濃度を変化させた場合の濃度条件における UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 56 (a) には、6 角板銀ナノ粒子が単分散的に形成される [NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16、SC: 6.6 mM, NH<sub>3</sub>: 106 mM の濃度条件の結果を示し、Figure 56 (b), (c) には、この濃度条件から、それぞれ濃度比 [NH<sub>3</sub>] / [SC] を 40 (SC: 3.3 mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM)、60 (SC: 2.2 mM, NH<sub>3</sub>: 132 mM) とし、SC 濃度が相対的に小さい NH<sub>3</sub> 過多の条件下における結果を示す。

Figure 56 より、全ての条件において 6 角板由来の吸光 ( $Abs_{hex}$ ) が単一的に現れたが、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  の  $Abs_{hex}$  の強度を比較すると、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16, 40, 60 それぞれで、凡そ 5, 2.5, 0.15 であり、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16 と比較すると、40 では 1/2 倍、60 では 1/20 倍以下と非常に小さい。それ故に、大幅に 6 角板銀ナノ粒子の形成率、及び Ag<sup>+</sup> の光還元速度が低下していることが示唆される。さらに、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 60 では、UV-vis スペクトルから、 $Abs_{hex}$  のピーク位置 ( $E_{hex}$ ) も 2eV 近傍までシフトし、半値幅が少し大きいブロードなピークとなった。これは、6 角板辺長 ( $D_{hex}$ ) の微増とその分散の増大を反映していると考えられる。

Figure 57 に、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 40 に  $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  のクエン酸銀水溶液に対する TEM 観察像の代表例を示す。Figure 57 を含む TEM 像より、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  では  $D_{hex} = 39 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.13$  の 6 角板銀ナノ粒子が単分散的に形成されていることが分かった。故に、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 40、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  においては 6 角板の形成率の減少 ( $\Delta Abs_{hex} / \Delta \Phi$  の低下) は観測されるが、UV-vis スペクトル及び TEM 像から銀ナノ粒子の形態については [NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16 の場合と比較してあまり差は見られない。

これらの結果から、NH<sub>3</sub> 過多の条件においては Ag<sup>+</sup> の光還元速度が小さくなり、エンブリオ及び成長核の形成率の減少が観測されたと考えられる。これは、NH<sub>3</sub> 濃度が SC 濃度と比較して相対的に高いことによる SC の超純水に対する溶解度向上、即ち  $[Ag(NH_3)_2]^+$  錯体の安定化により Ag<sup>0</sup> 量の減少に起因していると考えられる。

Figure 58 に、各濃度条件で高い照射量 ( $\Phi$ ) まで光照射した際の UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 58(a) より、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16 の場合、 $\Phi$  増加に伴い  $Abs_{hex}$  の強度上昇と  $E_{hex}$  の低エネルギー側への緩やかなシフトが観測される。これは、6 角板の数密度の漸増と、底面 {111} 面に沿った  $D_{hex}$  の核成長によって LSPR 振動モードが変化したことによるものと考えられる。Figure 59 に  $\Phi = 165 \text{ J/cm}^2$  のクエン酸銀水溶液に対する TEM 像を示すが、 $D_{hex} = 45 \text{ nm}$ ,  $\sigma = 0.09$  の 6 角板銀ナノ粒子が単分散的に観察された。これらの結果より、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16 の場合、光照射を高  $\Phi$  まで続けたとしても 6 角板銀ナノ粒子の核形成と  $D_{hex}$  の緩やかな核成長が生じることが示唆された。

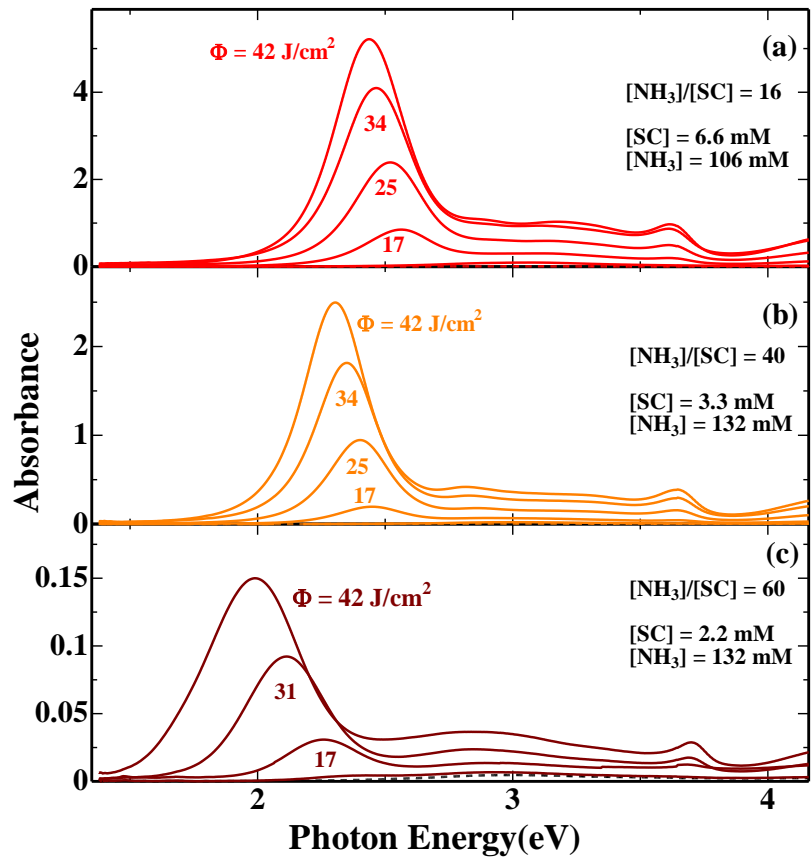
一方で、Figure 58(b) の UV-vis スペクトルより [NH<sub>3</sub>] / [SC] = 40 の場合、[NH<sub>3</sub>] / [SC] = 16 の条件と同じように  $\Phi$  増加に伴い、 $Abs_{hex}$  の強度上昇と  $E_{hex}$  の低エネルギー側へのシフトが観測されたが、 $\Phi = 165 \text{ J/cm}^2$  で  $Abs_{hex}$  はブロードとなり、2.4 eV 近傍に新たにピークが

出現した。Figure 58(c)の UV-vis スペクトルより  $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 60$  の場合、この傾向がさらに顕著となり、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$  は  $\Phi$  増加に伴いブロードとなって近赤外光域までシフトし、2eV 近傍及び 3eV 近傍にブロードな大きなピークが新たに現れた。これらの結果は、 $\text{NH}_3$  過多の条件では、 $\text{Ag}^+$  の光還元が生じにくいことだけでなく、板状粒子のサイズ分布の増大や、六角板以外の形態の粒子の創生の可能性を示唆する。

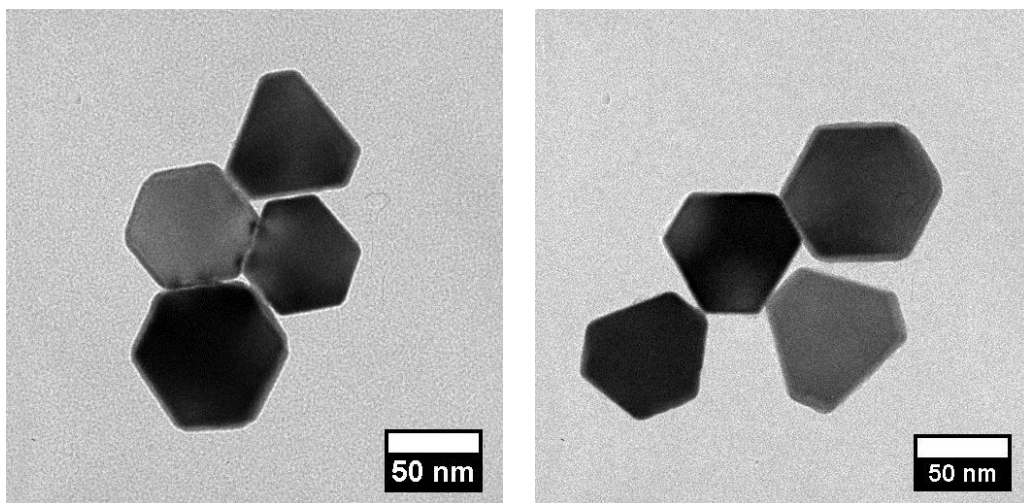
Figure 60 に、 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 40$ ,  $\Phi = 165 \text{ J/cm}^2$  のクエン酸銀水溶液に対応する TEM 像を示す。Figure 57 に示したように、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  では六角板銀ナノ粒子の単分散的な形成が確認されたが、 $\Phi = 165 \text{ J/cm}^2$  では一辺が  $\sim 65 \text{ nm}$  の六角板や  $\sim 110 \text{ nm}$  の三角板等の板状粒子に加え、一辺が  $\sim 60 \text{ nm}$  の 10 面体多重双晶粒子の形成が確認された。同様に、Figure 61 に  $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 60$ ,  $\Phi = 234 \text{ J/cm}^2$  のクエン酸銀水溶液に対応する TEM 像からも、一辺が  $\sim 60 \text{ nm}$  の六角板や  $\sim 160 \text{ nm}$  の三角板等の板状粒子に加え、一辺が  $\sim 80 \text{ nm}$  の 10 面体多重双晶粒子の形成が確認された。 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 40$  と  $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 60$  の条件で得られた粒子形態を比較すると、 $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 60$  の条件の方が、全体的に粒子サイズが大きい。

ここで、10 面体は 5 つの 4 面体が一辺を共有する形で合体した構造となっており、全ての表面が  $\{111\}$  面となることに加え、比表面積が比較的小さいことから、板状粒子よりも熱力学的に安定であるといわれている。

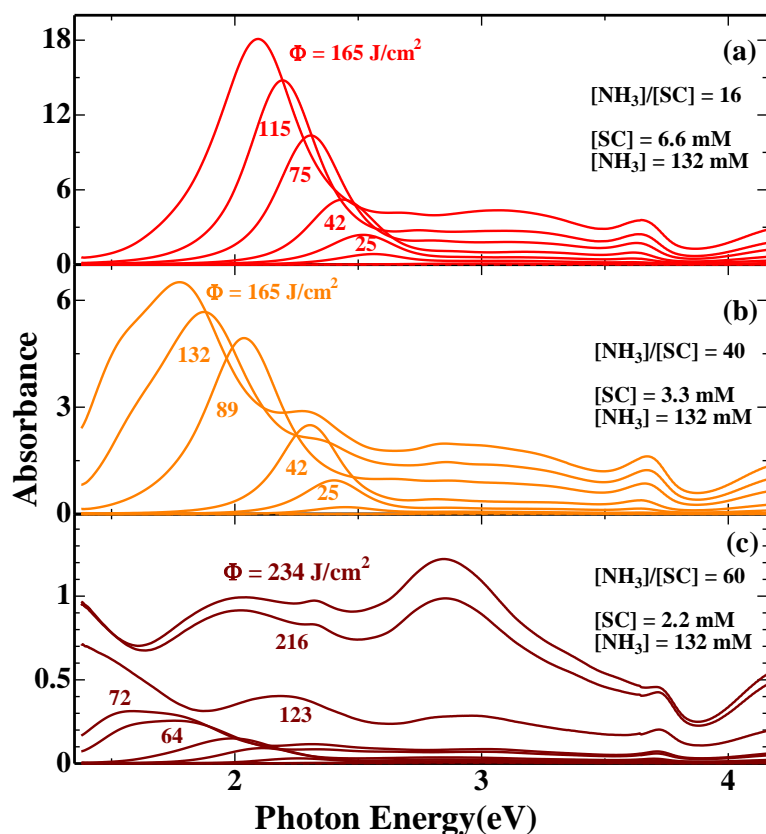
以上の結果より、 $\text{NH}_3$  過多の条件においては、 $\text{Ag}^+$  の光還元速度が小さくなり、エンブリオ及び成長核の形成率の減少が観測されるだけでなく、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体の安定化により板状粒子と異なる成長核が形成され、その成長により熱力学的に安定な 10 面体が形成されることが分かった。



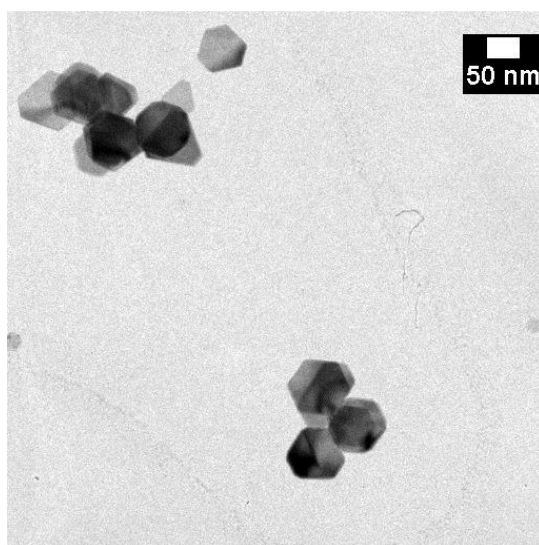
**Figure 56**  $\text{NH}_3$  濃度(106 ~ 132 mM) とほぼ一定で、SC 濃度を変えた濃度条件の溶液への cyan(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液に対応する UV-vis スペクトルの照射量依存性。SC 濃度と  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}]$  : (a) 6.6 mM, 16、(b) 3.3 mM, 40、(c) 2.2 mM, 60。



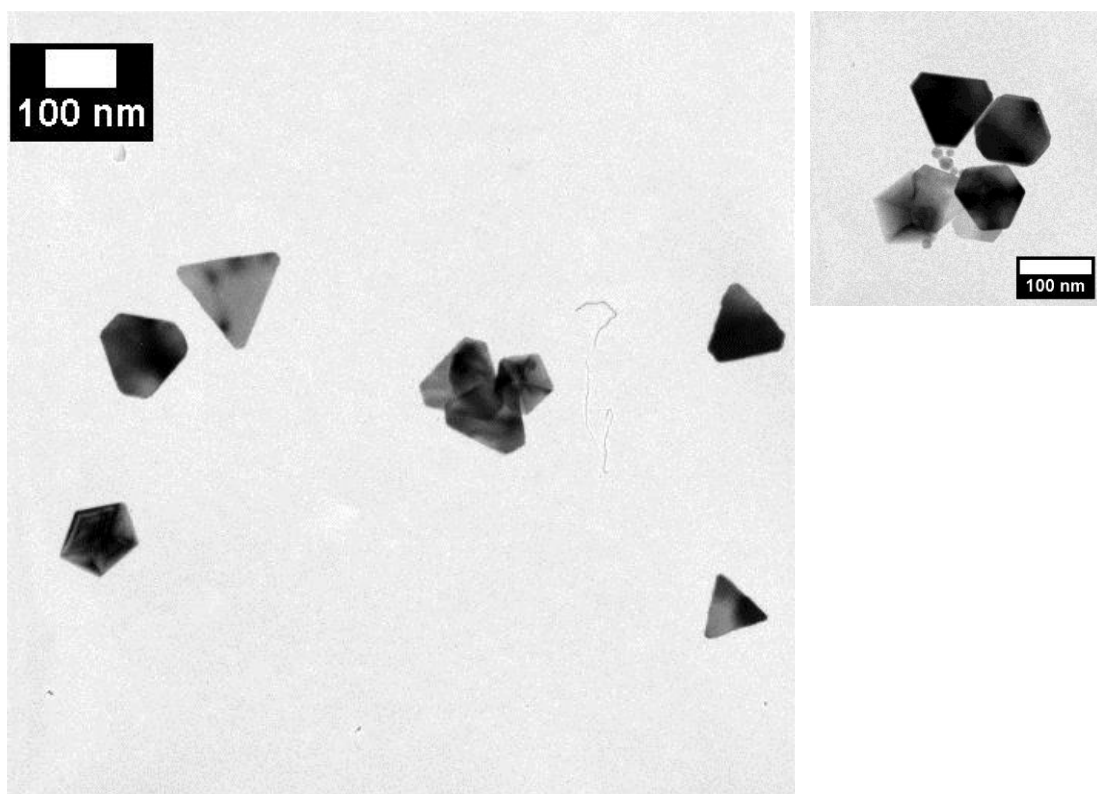
**Figure 57** cyan 光( $E_{ir} = 2.46 \text{ eV}$ )照射( $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ )クエン酸銀水溶液( $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 40$ 、SC: 6.6 mM,  $\text{NH}_3$ : 132 mM) に対する TEM 観察像。



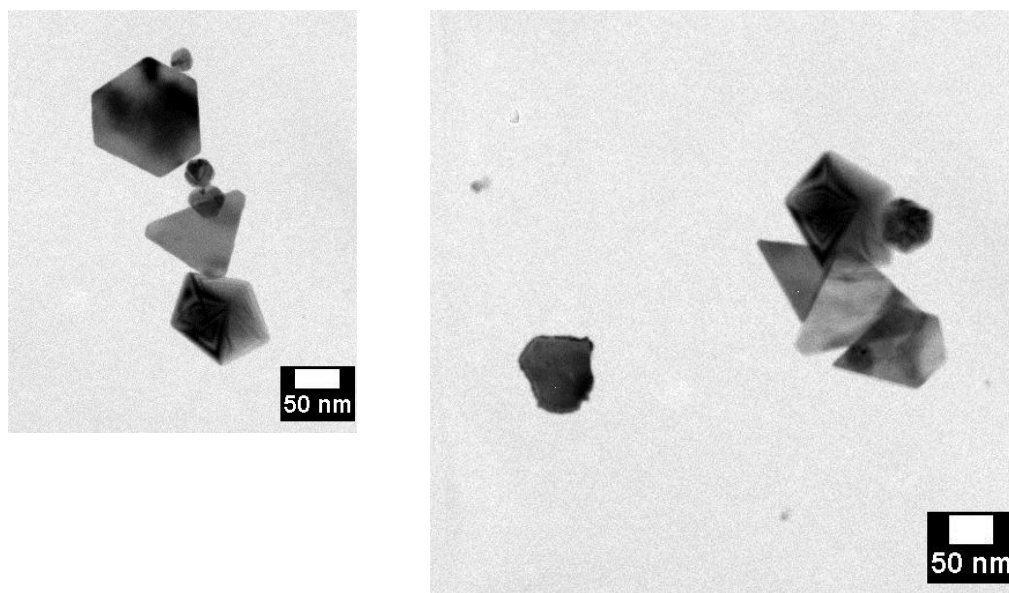
**Figure 58**  $\text{NH}_3$  濃度(106 ~ 132 mM)とほぼ一定で、SC 濃度を変えた濃度条件の溶液への cyan(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液に対応する UV-vis スペクトルの照射量依存性。SC 濃度と $[\text{NH}_3]/[\text{SC}]$  : (a) 6.6 mM, 16、(b) 3.3 mM, 40、(c) 2.2 mM, 60。



**Figure 59** cyan 光( $E_r = 2.46$  eV)照射( $\Phi = 165$  J/cm<sup>2</sup>)クエン酸銀水溶液( $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 16$ 、SC: 6.6 mM,  $\text{NH}_3$ : 106 mM) に対する TEM 観察像。



**Figure 60** cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射( $\Phi = 234$  J/cm<sup>2</sup>)クエン酸銀水溶液( $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 40$ 、SC: 3.3 mM,  $\text{NH}_3$ : 132 mM) に対する TEM 観察像。



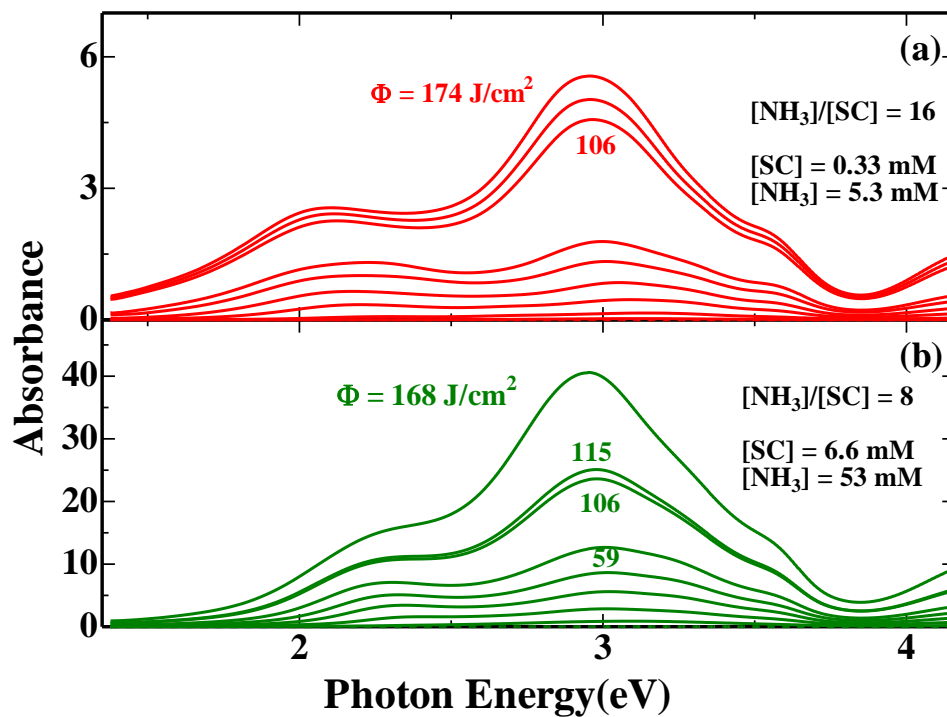
**Figure 61** cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射( $\Phi = 234$  J/cm<sup>2</sup>)クエン酸銀水溶液( $[\text{NH}_3] / [\text{SC}] = 60$ 、SC: 2.2 mM,  $\text{NH}_3$ : 132 mM) に対する TEM 観察像。

### 3-3-4 板状粒子の平面成長

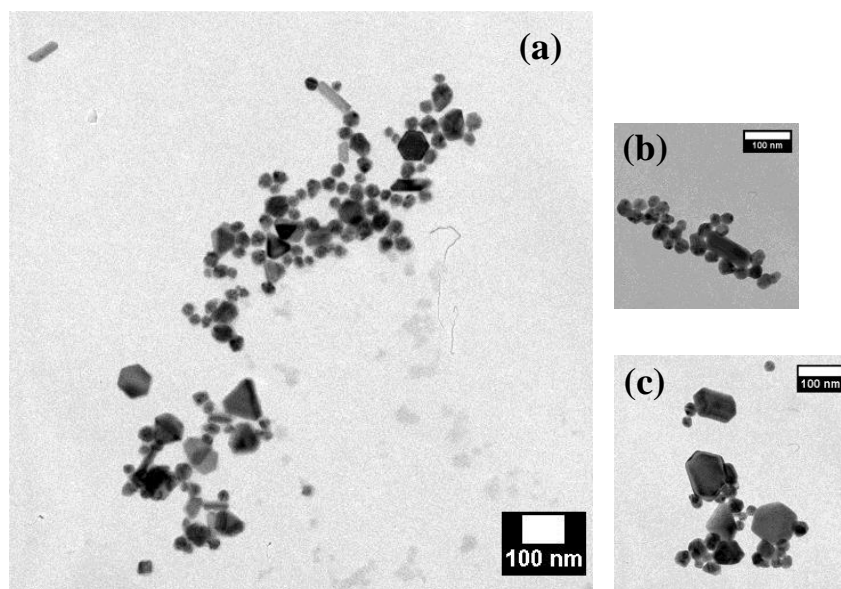
Figure 63 に、(a)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 16$  で従来の濃度の 20 倍希釈( $\text{SC}:0.33 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3:5.3 \text{ mM}$ )、(b)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 8$  で  $\text{SC}: 6.6 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3:53 \text{ mM}$  の濃度において、高い照射量まで光照射を続けた際の UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 63(a)より、 $\Phi = 174 \text{ J/cm}^2$  まで光照射を続けても 6 角板銀ナノ粒子由来の吸光は明瞭に現れず、 $3\text{eV}$  近傍のピークが増大した。Figure 63(b)でも同様に、 $\Phi$  増加に伴って  $3\text{eV}$  近傍のピークが増大した。 $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 8$  の条件においては、Figure 51 より、 $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  で  $\sim 20 \text{ nm}$  程度の多面体の凝集体が観察されたが、Figure 50(e)の  $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$  と Figure 63(b)の  $\Phi = 168 \text{ J/cm}^2$  における UV-vis スペクトルの概形を比較すると酷似していることから、同様な形態の粒子の形成とその数密度の増大が示唆される。

Figure 62(a)に、 $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 16$  で  $\text{SC}:0.33 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3:5.3 \text{ mM}$  の溶液に  $\Phi = 174 \text{ J/cm}^2$  照射した後の TEM 観察像の代表例を示す。TEM 像からは  $10\sim 30 \text{ nm}$  の球状に近い粒子や多面体が観察された。Figure 62(b), (c)に  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 8$  で  $\text{SC}: 6.6 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3:53 \text{ mM}$  の溶液に  $\Phi = 168 \text{ J/cm}^2$  照射した後の TEM 観察像の代表例を示す。こちらでも  $10\sim 30 \text{ nm}$  の球状に近い粒子や多面体が数多く観察された。

従って、これらの濃度域では板状粒子の平面成長が進展せず、形状の定まらない多面体や球状ライクな粒子が得られてくることが分かった。以上の結果より、初期のクエン酸銀と  $\text{NH}_3$  の濃度比が、銀ナノ粒子形成機構、特に成長核の  $\{111\}$  面に沿った平面成長に重要な役割を担うことが分かった。



**Figure 63** 各濃度条件の高照射量 $\Phi$ における cyan 光(2.46 eV)照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。(a)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 16$ ,  $\text{SC}: 0.33 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3 : 5.3 \text{ mM}$ 、(b)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 8$ ,  $\text{SC}: 6.6 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3 : 53 \text{ mM}$ 。



**Figure 62** 各濃度条件の cyan 光( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する TEM 観察像。(a)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 8$ ,  $\text{SC}: 6.6 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3 : 53 \text{ mM}$ ,  $\Phi = 168 \text{ J/cm}^2$ 、(b), (c)  $[\text{NH}_3]/[\text{SC}] = 16$ ,  $\text{SC}: 0.33 \text{ mM}$ ,  $\text{NH}_3 : 132 \text{ mM}$ ,  $\Phi = 174 \text{ J/cm}^2$ 。

### 3-3-5 本節のまとめ

我々はこれまで、 $\text{NH}_3$ (132 mM)添加したクエン酸銀(6.6 mM)水溶液に単色可視光照射することで、その照射光エネルギー( $E_{ir}$ )に応じた大きさの六角板銀ナノ粒子が単分散的に形成されることを報告してきた。本節では、溶液濃度に着目し、系に含まれるクエン酸銀(SC)と $\text{NH}_3$ の濃度条件を変えることでSCと $\text{NH}_3$ が銀ナノ粒子の最終生成物の形状とその形成機構に及ぼす影響を精査した。

まず、SCと $\text{NH}_3$ の濃度比を保った状態で全体濃度を減少させた条件の溶液への光照射においては、2~3倍希釈となる濃度域まではほぼ同じサイズ・形成率で六角板が形成され、同様な形成機構で六角板が形成されていることが分かった。

また、クエン酸銀濃度一定で $\text{NH}_3$ 濃度のみを減少させた条件においては、 $\text{NH}_3$ 濃度減少に伴い形成される六角板辺長 $D_{\text{hex}}$ が小さくなる傾向と形成率の増大が観察された。しかしながら $\text{NH}_3$ 濃度を小さくしすぎると形成率は減少、さらにはクエン酸銀が超純水に溶解しなくなった。すなわち、 $\text{NH}_3$ 濃度には六角板銀ナノ粒子形成に適した領域が存在することが示唆された。

最後に、 $\text{NH}_3$ 濃度を一定としてクエン酸銀濃度を減少させた場合の条件では、銀ナノ粒子の還元速度の減少によって、六角板や三角板等の板状粒子以外に熱力学的に安定な10面体多重双晶粒子の形成が確認された。

これらの上述の結果は、クエン酸銀と $\text{NH}_3$ の濃度比によってナノ粒子の形成機構が決定づけられることを示しており、また溶液中に、 $\text{NH}_3$ 、クエン酸、銀イオンの複合体が形成されていることを示唆する。一方、クエン酸銀が可溶限界となる $\text{NH}_3/\text{SC}=8$ の濃度付近では銀ナノ粒子の凝集体形成が見られた。 $\text{NH}_3/\text{SC}=12\sim 16$ の条件では、銀ナノ粒子の平面成長が促されることが示唆された。

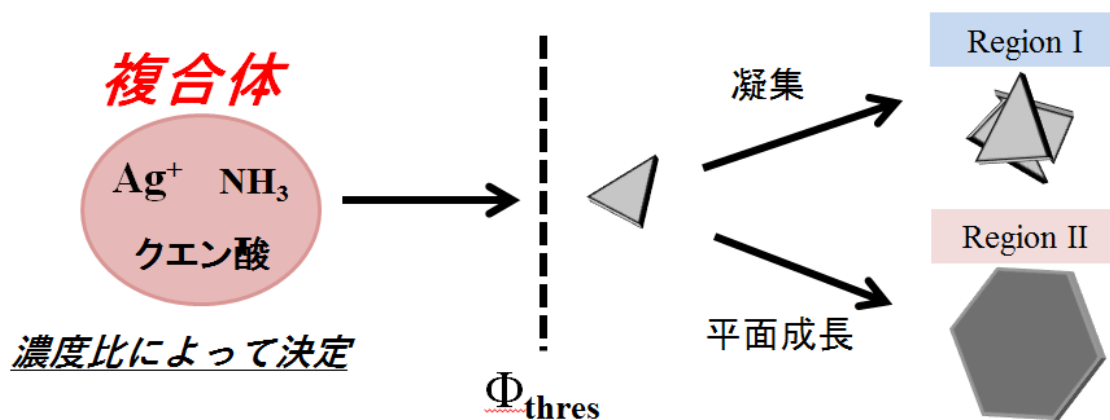


Figure 64 本節の結果から考察された六角板銀ナノ粒子形成機構。



### 3-4 作製温度が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

#### 3-4-1 Ag<sup>+</sup>の還元速度低下による高Φでの10面体多重双晶粒子形成

3-3節より、NH<sub>3</sub>/SC = 40, 60 の NH<sub>3</sub> 過多の条件では、還元速度が低下し、高い照射量(Φ)で3角板や6角板銀ナノ粒子だけでなく、一边を共有する形で5つの四面体が合体した構造の10面体多重双晶銀ナノ粒子の形成が確認された。これは、光照射前に形成されるクエン酸と[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の安定化により、遊離 Ag<sup>+</sup>がトラップされること[117]で、Ag<sup>+</sup>の光還元が生じにくくなったことが一因として考えられる。本節では、同様に Ag<sup>+</sup>状態を安定化し、還元速度を低下させる方法として作製温度に着目した。

Figure 65 に各作製条件における cyan 光照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 65 (a)より、NH<sub>3</sub>/SC = 20(SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM), 作製温度 36°Cの従来の条件では、照射光エネルギー  $E_{ir} = 2.46$  eV 近傍から、6角板銀ナノ粒子由来の吸光(Abs<sub>hex</sub>)が出現し、Φ増加に伴う Abs<sub>hex</sub> の強度増加と、低エネルギー側へのピークシフトが観察される。これは、6角板の数密度の増大、辺長の微増を示唆する。

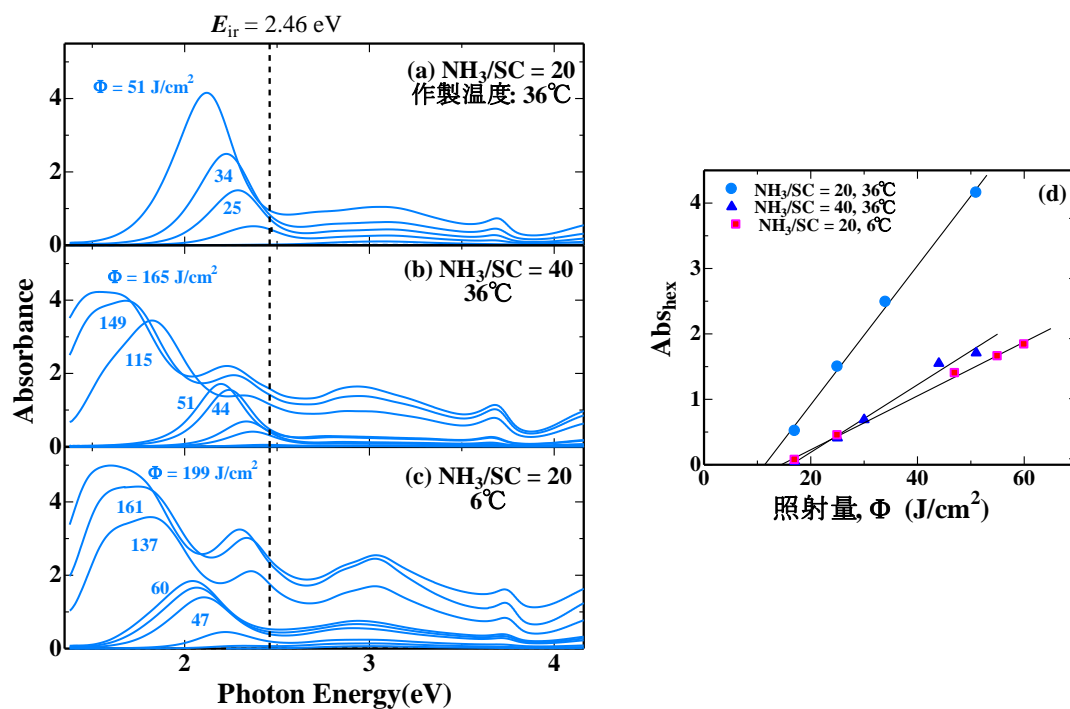
一方で、Figure 65 (b), Figure 65 (c)より、NH<sub>3</sub>/SC = 40, 作製温度 36°C、或いは NH<sub>3</sub>/SC = 20, 作製温度 6°Cの条件では、Abs<sub>hex</sub> の増加率( $\Delta$ Abs<sub>hex</sub>/ $\Delta$ Φ)が 1/2 倍程度となり、高Φにおいて  $E_{ir} = 2.46$  eV 近傍から、新たなピークが出現した。Figure 65 (d)は、横軸Φとし、縦軸 Abs<sub>hex</sub> の強度をプロットしたものだが、確かに作製温度 6°C、NH<sub>3</sub>/SC=40 の条件では、線形近似した傾き( $\Delta$ Abs<sub>hex</sub>/ $\Delta$ Φ)が 1/2 倍程度となっており、還元速度の低下が生じていることが示唆される。

次に、この新たなピークに関して詳細に調査するために、本ピークが出現していない低照射量(Φ)、また本ピークが明瞭に出現した後の照射量におけるそれぞれの溶液に対する TEM 観察像を調査した。Figure 66 及び Figure 67 に作製温度 6°C、NH<sub>3</sub>/SC=40 (SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM)の条件における cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射クエン酸銀水溶液(Φ = 55, 199 J/cm<sup>2</sup>)の UV-vis スペクトル及び TEM 像を示す。Figure 66(a)より、Φ = 55 J/cm<sup>2</sup>における UV-vis スペクトルからは、Abs<sub>hex</sub> のみが観察され、Figure 66(b), (c), (d)より TEM 像からは板状ナノ粒子が主体的に観察される。加えて、多重双晶を含む粒径 15nm 程度の球状粒子や四面体が2つ連なった構造の粒子が確認された。

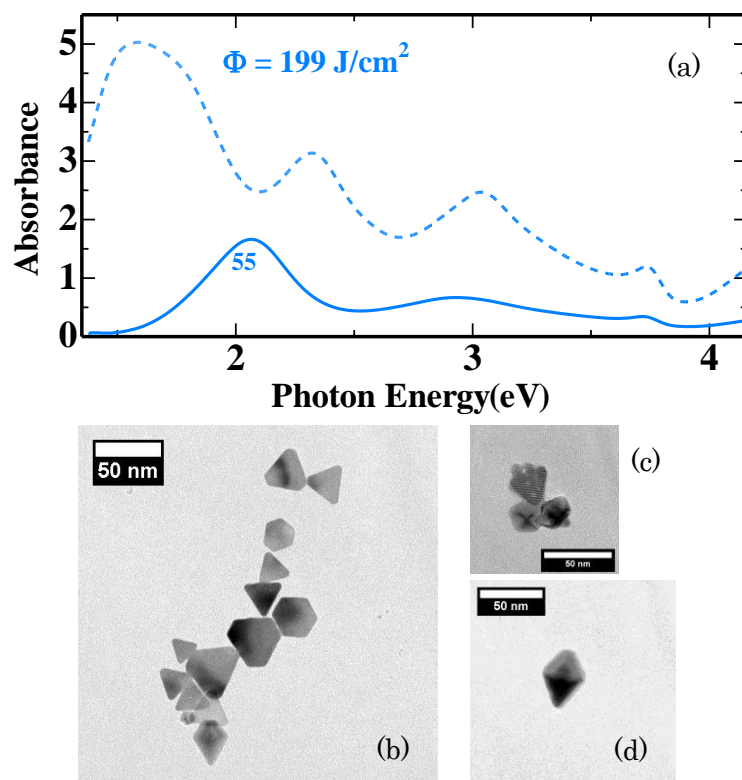
一方で、Figure 67(a)より、Φ = 199 J/cm<sup>2</sup>における UV-vis スペクトルからは、Abs<sub>hex</sub> 以外に  $E_{ir} = 2.46$  eV 近傍から、新たなピークが存在し、Figure 67 (b), (c), (d)より TEM 像からは板状ナノ粒子の他に辺長約 50nm の10面体多重双晶粒子が数多く観察された。従って、高い照射量で  $E_{ir}$  近傍から新たに出現するピークは10面体由来の吸光(Abs<sub>dec</sub>)であると考えられる。

以上より、従来の6角板が単分散的に形成される NH<sub>3</sub>/SC = 20(SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM),

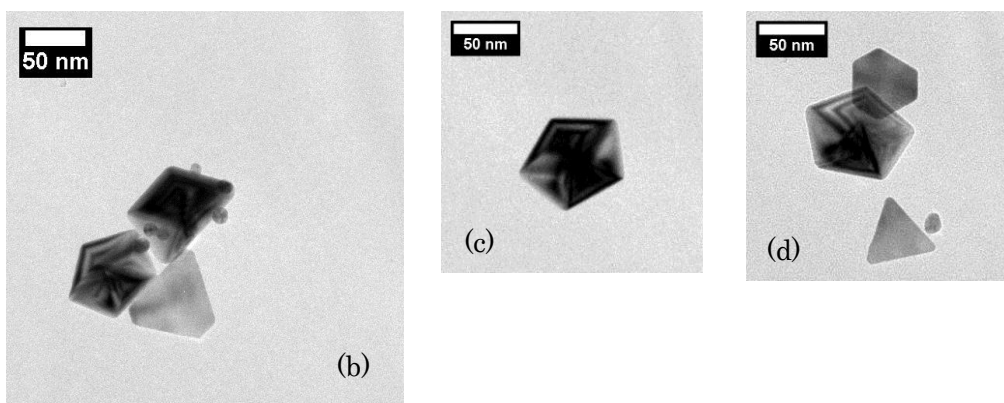
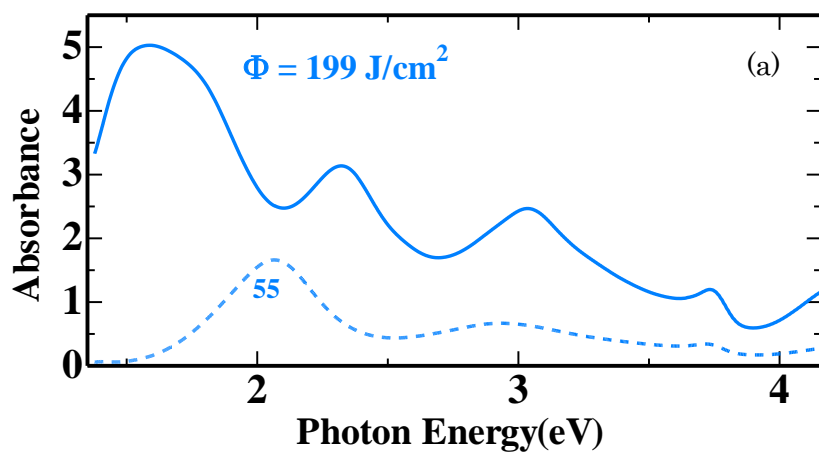
作製温度 36°C の条件から 6 角板の形成率( $\Delta\text{Abs}_{\text{hex}}/\Delta\Phi$ )を 1/2 倍以下とした  $\text{Ag}^+$  の還元速度が相対的に低い条件では、高 $\Phi$ で板状粒子の他に 10 面体が形成してくることが示唆された。



**Figure 65** 各作製条件における cyan 光照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。



**Figure 66** 作製温度 6°C、NH<sub>3</sub>/SC=40 (SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM)の条件における cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射クエン酸銀水溶液( $\Phi = 55$  J/cm<sup>2</sup>)の UV-vis スペクトル及び TEM 像。



**Figure 67** 作製温度 6°C、NH<sub>3</sub>/SC=40 (SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM)の条件における cyan 光( $E_{ir} = 2.46$  eV)照射クエン酸銀水溶液( $\Phi = 199$  J/cm<sup>2</sup>)の UV-vis スペクトル及び TEM 像。

### 3-4-2 10面体が形成されやすい条件下における照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響

前項(3-4-1)において還元速度を低下させることによって、高照射量( $\Phi$ )で10面体多重双晶粒子の形成が確認された。本節では他のグループ[87-89]より、10面体は板状粒子よりも相対的に高い2.4~2.7 eVの $E_{ir}$ で形成されやすいといった傾向が報告されていることから、我々の溶液系においても $NH_3/SC=20$ 、作製温度6°Cといった10面体の形成が確認される溶液濃度・温度条件において、2.46~2.77 eVの中心エネルギー( $E_{ir}$ )を有するLED素子を用いて実験を行うことで、10面体形態や形成率に及ぼす $E_{ir}$ の影響を精査した。

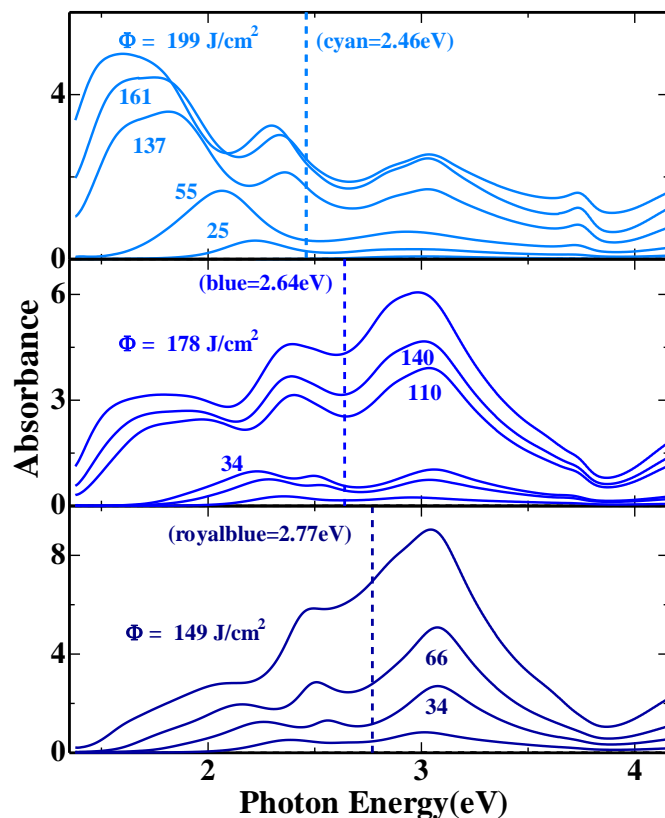
#### 3-4-2-1 照射光エネルギー( $E_{ir}$ )と10面体サイズの相関

Figure 68 に作製温度6°C,  $NH_3/SC=20$ (SC: 6.6mM,  $NH_3=132$ mM)のクエン酸銀水溶液へ各 $E_{ir}$ の照射した後のUV-vis スペクトルを示す。Figure 68 より、(a) cyan( $E_{ir}=2.46$ eV), (b) blue( $E_{ir}=2.64$ eV), (c) royal blue ( $E_{ir}=2.77$ eV)のいずれの $E_{ir}$ においても、低 $\Phi$ において出現した六角板由来の吸光( $Abs_{hex}$ )は $\Phi$ 増加に伴い近赤外光域までシフトし、それに併行してそれぞれの $E_{ir}$ 近傍から10面体由来の吸光( $Abs_{dec}$ )が新たに出現した。 $Abs_{dec}$ のピーク位置は、cyan( $E_{ir}=2.46$ eV), blue( $E_{ir}=2.64$ eV), royal blue ( $E_{ir}=2.77$ eV)で、それぞれ2.32, 2.4, 2.49 であり、明らかな相関があることが分かった。これは六角板の場合と同様に、照射光エネルギー $E_{ir}$ によって10面体サイズが制御されていることを示唆する。

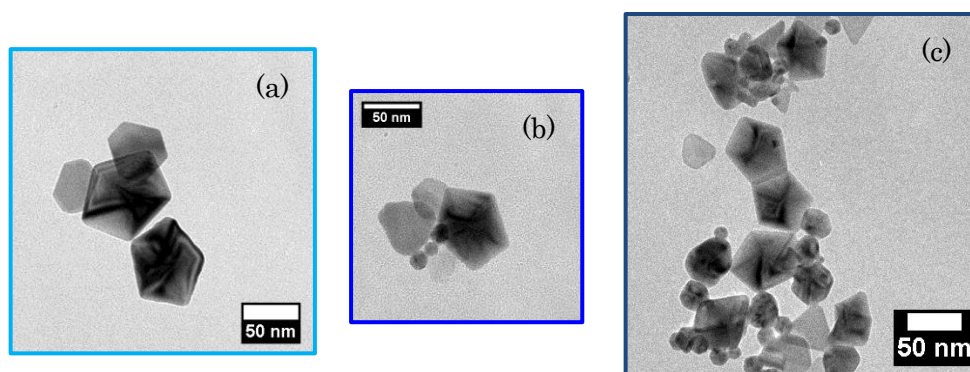
Figure 69 にそれぞれの $E_{ir}$ において、Figure 68 で最も $\Phi$ の大きい試料に対するTEM観察像の例を示す。また、Figure 70 にTEM像から見積もった10面体辺長( $D_{dec}$ )を、 $Abs_{dec}$ のピーク位置( $E_{dec}$ )の関数として示す。その結果、10面体も六角板と同様にそのピーク位置に対して線形的に辺長が減少する傾向がみられた。従って、10面体のサイズも六角板同様に照射光によるLSPR励起によって決定されるような機構があることが示唆された。

10面体は、5つの4面体が一辺を共有する形で合体した構造をとっているが、Figure 71 に示すように、4面体が2つ連なった構造や、3つ連なった構造、さらには、4面体の1つの頂角を切り取った三角板も、それぞれの $E_{ir}$ に対応したサイズで形成されていることが確認された。それに加えて、観察数は少ないが20個の4面体が一点を共有する形で合体した20面体多重双晶粒子も得られた。これらの観察結果は、4面体が1つのユニットとなり、それらが合体集積することで10面体が形成される機構を示唆する。一方で、Figure 66(c)のように、多重双晶を含む小さな多面体も低 $\Phi$ で観察されていることから、このような多重双晶多面体が成長核となって $E_{ir}$ によってLSPR励起を起こすような10面体へと成長していくような機構も考えられる。

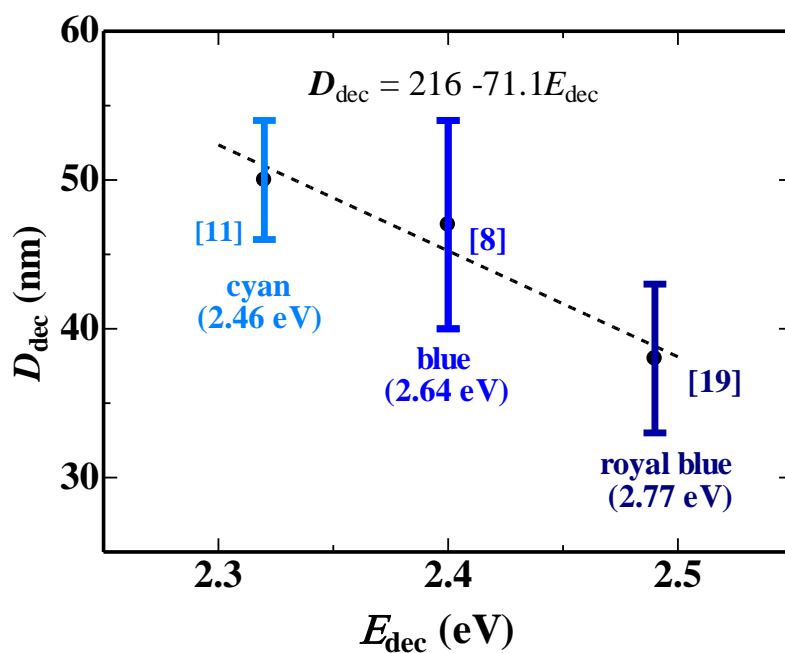
本節の結果から、 $E_{ir}$ と10面体サイズには明らかな相関があり、六角板と同様に $E_{ir}$ が大きい程小さなサイズの粒子が生成することが示唆された。従って、 $E_{ir}$ によるLSPR励起でサイズが決定される機構の存在が10面体形成においても示唆された。



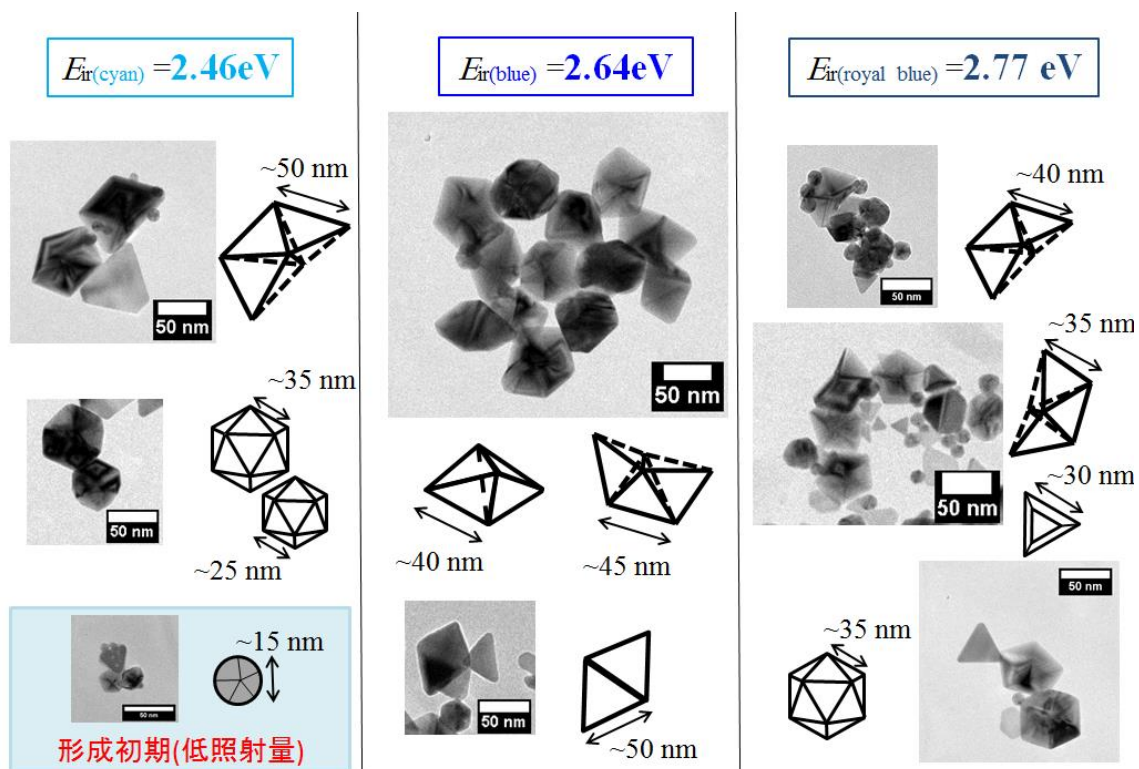
**Figure 68** 各照射光エネルギー( $E_{ir}$ )における照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトル。作製温度  $6^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ (SC:  $6.6\text{mM}$ ,  $\text{NH}_3=132\text{mM}$ )。(a) cyan( $E_{ir}=2.46\text{eV}$ ), (b) blue( $E_{ir}=2.64\text{eV}$ ), (c) royal blue ( $E_{ir}=2.77\text{eV}$ )。全ての条件において、作製温度  $6^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ (SC:  $6.6\text{mM}$ ,  $\text{NH}_3=132\text{mM}$ )で実験は行われた。



**Figure 69** 各照射光エネルギー( $E_{ir}$ )における照射クエン酸銀水溶液に対する TEM 観察像。(a) cyan( $E_{ir}=2.46\text{eV}$ ,  $\Phi = 199\text{ J/cm}^2$ ), blue( $E_{ir}=2.64\text{eV}$ ,  $\Phi = 178\text{ J/cm}^2$ ), royal blue ( $E_{ir}=2.77\text{eV}$ ,  $\Phi = 149\text{ J/cm}^2$ )。全ての条件において、作製温度  $6^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ (SC:  $6.6\text{mM}$ ,  $\text{NH}_3=132\text{mM}$ )で実験は行われた。



**Figure 70** TEM 観察像より推定した 10 面体銀ナノ粒子の(a 平均辺長( $D_{dec}$ ))の依存性。縦線はそれぞれの値に対する標準偏差( $\pm\sigma$ )



**Figure 71** 各  $E_r$  で作製された 4 面体の連なった構造、多重双晶を含む成長核、4 面体の 1 つの頂角を切り取った 3 角板及び 20 面体。

### 3-4-2-2 照射光エネルギー( $E_{ir}$ )が銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

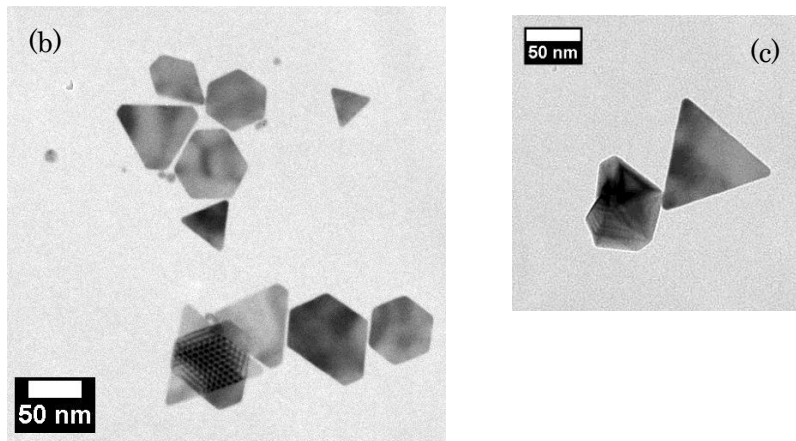
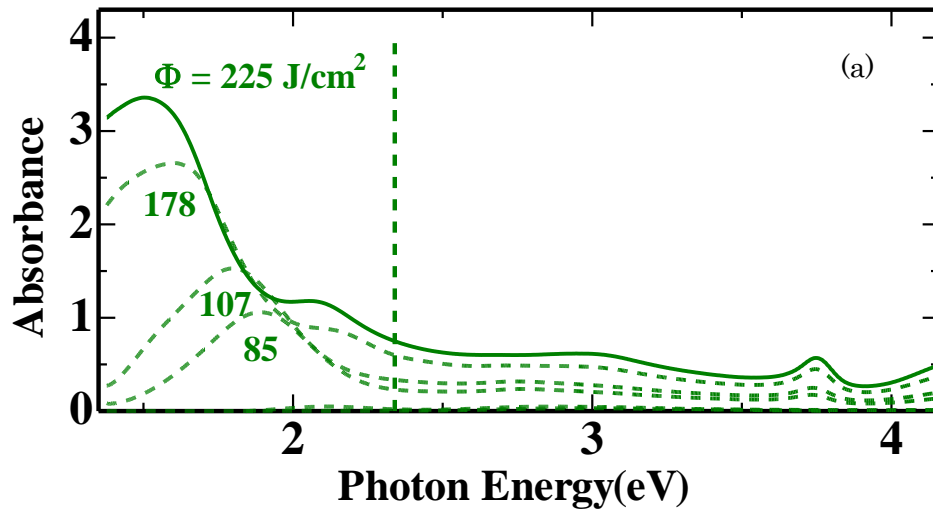
前節(3-4-4-1)では10面体サイズと $E_{ir}$ の関係性を調査した。次に本節では、10面体及び板状粒子の形成率に及ぼす照射光エネルギーの影響に着目した。

Figure 68より、その $Abs_{shex}$ と $Abs_{dec}$ のピーク強度の比 $Abs_{dec}/Abs_{shex}$ を求めると、 $E_{ir} = 2.46, 2.64, 2.77\text{eV}$ のそれぞれにおいて0.7, 1.5, 2となった。即ち $E_{ir}$ が大きい程、10面体の形成率が板状粒子の形成率よりも大きくなる傾向があることが示唆された。

Figure 72に、Figure 55で最も $Abs_{dec}$ が小さくなった $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ よりもさらに小さい $E_{ir} = 2.34\text{eV}$ であるgreen光照射した試料に対するUV-visスペクトル及び $\Phi = 225\text{ J/cm}^2$ (実線)におけるTEM観察像を示す。Figure 72(a)に示されるように、他の $E_{ir}$ と同様に $Abs_{shex}$ は $\Phi$ 増大に伴い近赤外光域までピークシフトした。しかしながら高 $\Phi$ においても $Abs_{dec}$ は明瞭に現れず、 $\Phi = 225\text{ J/cm}^2$ で2.1eV近傍に小さなショルダーピークが観測された。Figure 72(b), (c)よりサイズ分布の大きい板状粒子や双晶を含む粒子が観察された。しかしながら、形の整った10面体の形成は確認できなかった。従って、10面体形成には $E_{ir} = 2.34\text{eV}$ 以上の $E_{ir}$ が必要であり、それ以下の $E_{ir}$ では10面体は形成されないことが分かった。

これらの結果は、10面体や六角板のサイズだけでなく、それらの形成率にも $E_{ir}$ が大きな影響を与えていることを示しており、 $E_{ir} > 2.34\text{eV}$ でないと10面体の元となる双晶を含む成長核や4面体構造が形成されないことを示唆する。

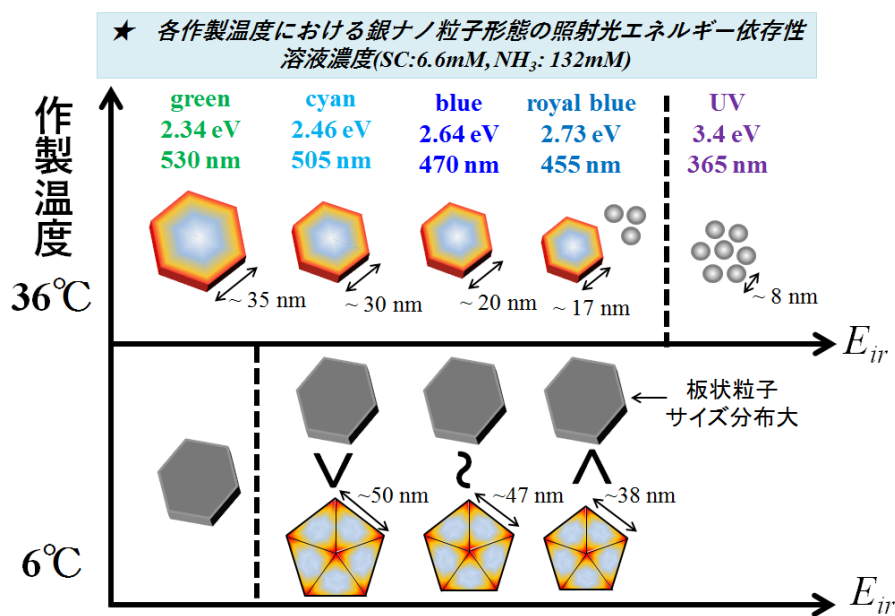




**Figure 72** green 光 ( $E_{ir}=2.34\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する(a)UV-vis スペクトル及び(b), (c)  $\Phi = 225 \text{ J/cm}^2$  (実線)に対する TEM 観察像。その他実験条件は、作製温度  $6^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$  (SC:  $6.6\text{mM}$ ,  $\text{NH}_3=132\text{mM}$ )で行われた。

### 3-4-3 本節における実験結果のまとめ

Figure 73 に 3-4 節の実験結果をまとめたものを示す。NH<sub>3</sub>/SC=20(SC= 6.6mM, NH<sub>3</sub>=132mM) で作製温度を 36°C では、6 角板銀ナノ粒子がその照射光エネルギー( $E_{ir}$ )に応じたサイズで選択的に形成される。一方で、作製温度を 6°C し、Ag<sup>+</sup>の還元速度を 36°C のときの 1/2 倍以下と抑えることによって、板状粒子の他に 10 面体多重双晶粒子の形成が確認された。この 10 面体の形成は  $E_{ir}=2.34\text{eV}$  以上で観察され、 $E_{ir}$  が大きくなるほど、その 10 面体辺長は小さいものが形成されることが分かった。また UV-vis スペクトルのピーク強度比から、 $E_{ir}$  が大きくなるほど 10 面体の形成率は板状と比較して大きくなることが示唆された。従って、10 面体のサイズとその形成率は作製温度、即ち Ag<sup>+</sup>の還元速度だけでなく、その  $E_{ir}$  に依存していることが分かった。



**Figure 73** 6°C、36°Cの各作製温度において作製された銀ナノ粒子形態及び形成率の照射光エネルギー( $E_{ir}$ )依存性。この際、クエン酸銀水溶液の溶液濃度は、SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>:132mM, (NH<sub>3</sub>/SC= 20)、照射光は、cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{ eV}$ )を採用した。

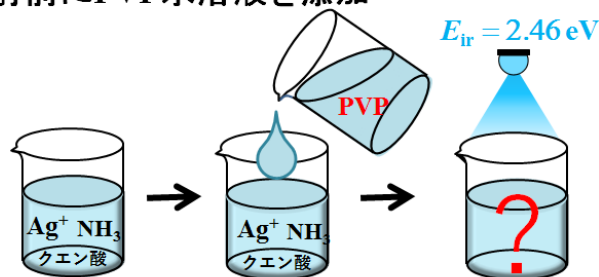
### 3-5 界面活性剤が光還元クエン酸銀水溶液で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

照射光エネルギー( $E_{ir}$ )、溶液濃度、及び作製温度等の条件に関しては、前節までに検討してきた。本節では、クエン酸以外にナノ粒子の保護剤としてよく知られている高分子界面活性剤であるポリビニルピロリドン(PVP)に着目した。

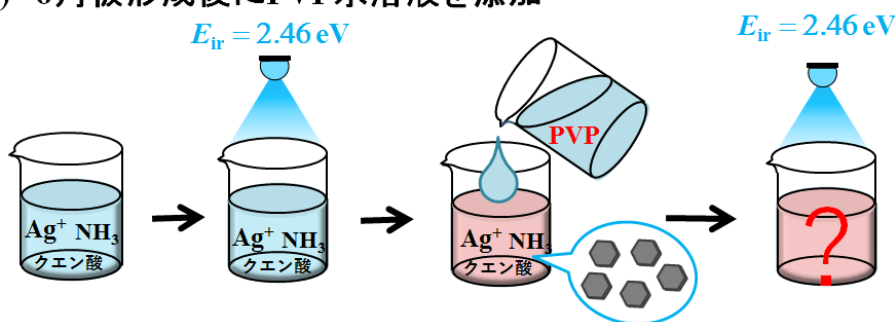
PVP は、10 面体を安定化すること[25]や、銀ナノ粒子の{100}面に優先的に吸着するといった報告[108]がある。これは、クエン酸と比較したときのナノ粒子保護剤としての保護機能の違いに起因している。具体的には、吸着による界面負電荷に起因した静電反発の強さと、その分子量の違いによると考えられている。まず、一般に静電反発の強さはゼータ電位( $\zeta$ )から評価されるが、El Badawy ら[118]の報告によると、クエン酸が pH=6.9, 粒径  $58 \pm 11$  nm の球形銀ナノ粒子で、 $\zeta = -40$  mV に対し、PVP は pH= 4.5,  $72 \pm 24$  nm で、 $\zeta = -3.0$  mV と極めて小さい。一方で、分子量が PVP( $M_w = 40000$  g/mol)であり、クエン酸( $M = 192$  g/mol)と比較して大きいことによって、分子同士の立体障害によりナノ粒子を安定的に分散させることができる。このように粒子の保護様式が異なることに着目し、本節では PVP 添加が銀ナノ粒子の核形成・成長過程や生成されるナノ粒子の最終形態にどのような影響を及ぼすかを検討した。

Figure 74 に実験の方針を示す。先行研究で見出された 6 角板銀ナノ粒子が効率的且つ単分散的に形成される、クエン酸銀(SC)水溶液(SC:6.6mM,  $NH_3$ :132mM,  $NH_3/SC=20$ ), cyan( $E_{ir} = 2.46$ eV), 作製温度  $36^\circ C$  の条件で、i)光照射前に PVP 水溶液を添加した場合、ii)6 角板形成後に PVP 水溶液を添加した場合に分けた。これによって、主に核形成と核成長どちらの方に強く PVP 添加による影響があるのかを調査できると考えた。

i) 光照射前にPVP水溶液を添加



ii) 六角板形成後にPVP水溶液を添加



**Figure 74** NH<sub>3</sub> 添加したクエン酸銀水溶液への PVP 水溶液添加実験の模式図。i) 光照射前に PVP 水溶液を添加した場合。ii) 六角板形成後に PVP 水溶液を添加した場合。

### 3-5-1 光照射前に PVP 水溶液をクエン酸銀水溶液に添加した場合

Figure 75 に光照射前のクエン酸銀水溶液(SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>:132mM, NH<sub>3</sub>/SC=20)、25mL に、PVP(0.33mM)及びPVP(0.66mM)の25mL水溶液を添加し、スターラーで15分、300rpm 攪拌した後の UV-vis スペクトルを示す。PVP を添加しただけで、特に 3eV 付近に吸光度の増大が見られ、溶液の色も無色透明から黄色～オレンジの着色を示した。これは、銀ナノ粒子の形成を示唆し、PVP を添加するだけで銀イオンの還元、球状銀ナノ粒子の形成を示す。

Figure 76 に、PVP(0.17mM)添加クエン酸銀水溶液(SC: 3.3mM, NH<sub>3</sub>: 66mM, NH<sub>3</sub>/SC=20)に cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ )照射した際の UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 76(b)より、 $\Phi = 4.2 \text{ J/cm}^2$  で既に 2.2eV 近傍に板状粒子由来と考えられるピークが出現し、 $\Phi$ 増加に伴い、低エネルギー側へシフトした。Figure 76(a)より、 $\Phi = 38 \text{ J/cm}^2$  で  $E_{ir}$  近傍から新たなピークが出現し、 $\Phi$ 増加に伴い、本ピークは増加した。Figure 77 に、 $\Phi = 76 \text{ J/cm}^2$  における TEM 観察像を示す。Figure 77 が示すように、三角板や六角板等の板状粒子や球形ナノ粒子の他に、辺長~50nm の 10 面体多重双晶粒子が見られた。こ

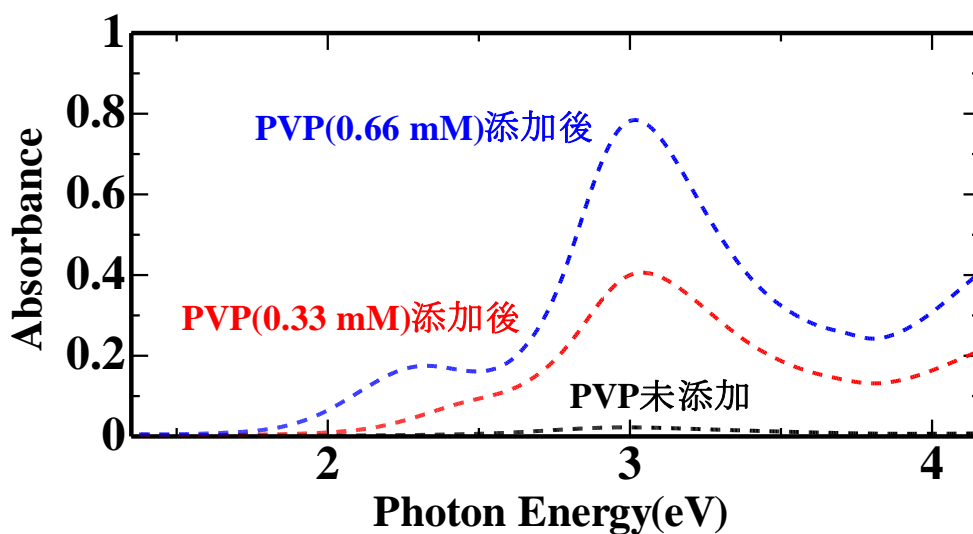
れは、前節までの 10 面体形成の際の機構と同様の傾向を示しており、板状粒子が先に形成され、そのサイズ分布が大きくなり、10 面体がその後に形成される。

これらの結果から、10 面体多重双晶粒子形成は、36°C、NH<sub>3</sub>/SC の濃度比においても PVP を添加し、表面修飾の様式を変化させることで可能であることを示唆する。

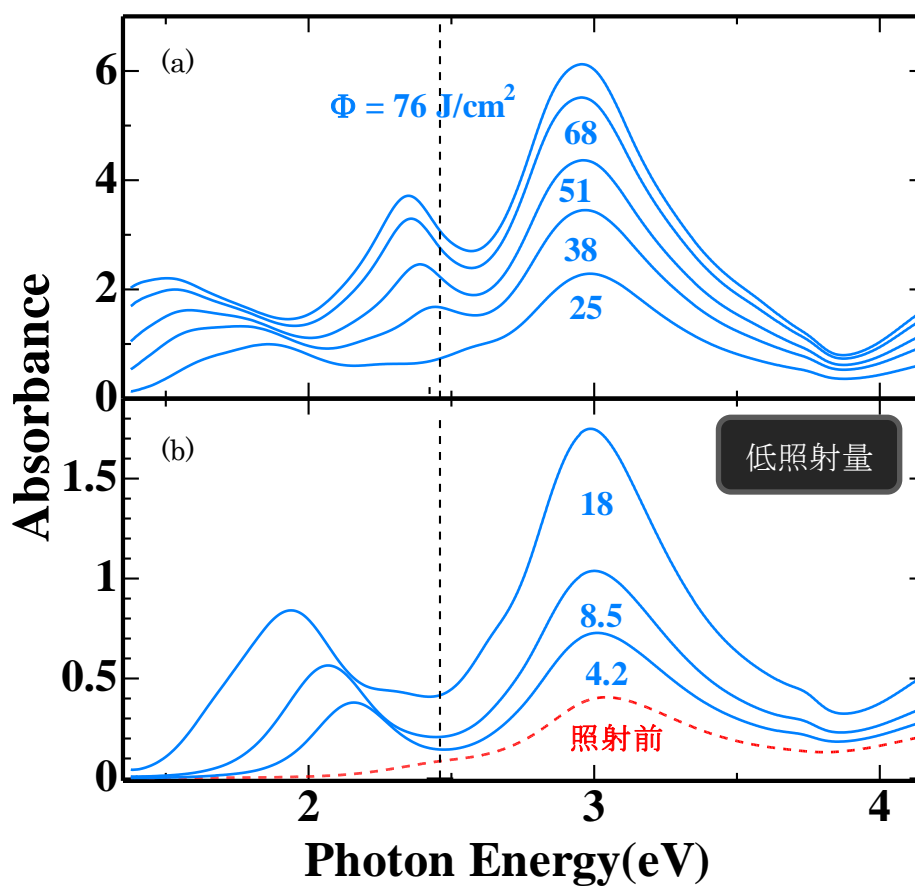
次に、この 10 面体形成は、PVP の保護や還元能によってだけで生じるのかを調べるために、Figure 78 に PVP 添加後、暗中で 7 時間攪拌したものと、同一の溶液を cyan 光 ( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ ) 照射したものの、それぞれの UV-vis スペクトルの変化を示す。Figure 78(a) より、単色可視光を照射しない場合、非球形銀ナノ粒子由来のピークはほとんど出現せず、3eV 近傍の球状粒子由来の吸光が攪拌時間に伴い増加した。一方で、Figure 78(b) より、cyan 光照射をした場合、Figure 76 と同様の傾向で、 $\Phi$  増加に伴い  $E_{ir}$  近傍に 10 面体由来のピークが出現した。この結果から、やはり PVP の還元能だけでなく、単色可視光が板状、10 面体等の非球形銀ナノ粒子形成には必要不可欠であることが分かった。

さらに、3-4 節から、作製温度 6°C で還元速度を低下させると、10 面体が形成しやすいことが分かったことから、作製温度 6°C においても PVP 添加実験を行った。Figure 79 に、各作製温度及び溶液濃度条件における cyan 光 ( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ ) 照射クエン酸銀水溶液の UV-vis スペクトルの照射量依存性を示す。Figure 79 (a), (b), (c) は、それぞれ、SC: 3.3mM, NH<sub>3</sub>: 66mM, NH<sub>3</sub>/SC=20, 作製温度:36°C, PVP 未添加、SC: 3.3mM, NH<sub>3</sub>: 66mM, NH<sub>3</sub>/SC=20, 作製温度:36°C, PVP: 0.33mM、SC: 3.3mM, NH<sub>3</sub>: 66mM, NH<sub>3</sub>/SC=20, 作製温度:6°C, PVP: 0.33mM の結果を示す。Figure 79 より、PVP を添加し、さらに作製温度を 6°C とすることで、10 面体由来の吸光が 3eV 近傍の球形由来のピークや、低  $\Phi$  で 2.3eV 近傍に出現し大きく低エネルギー側へシフトする板状粒子由来の吸光よりも優勢に大きくなっていることが分かった。Figure 80 の Figure 79(c)、 $\Phi = 199 \text{ J/cm}^2$  の溶液に対応する TEM 像からも辺長~50nm 程度の 10 面体が観察された。

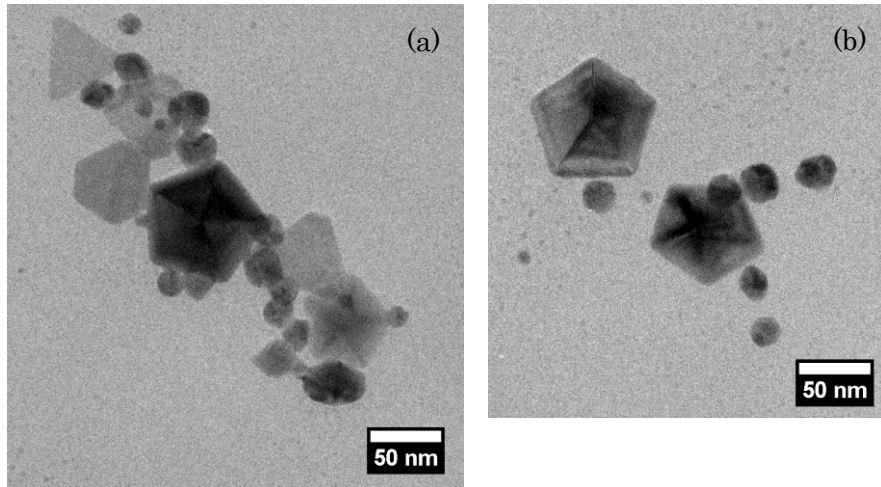
従って、PVP を添加することによって粒子の保護様式を変化させることだけでなく、作製温度を 6°C とし、還元速度を低下させることで、さらに 10 面体の形成が優位になることが分かった。これらの結果は、10 面体の単独形成の可能性を示すものである。



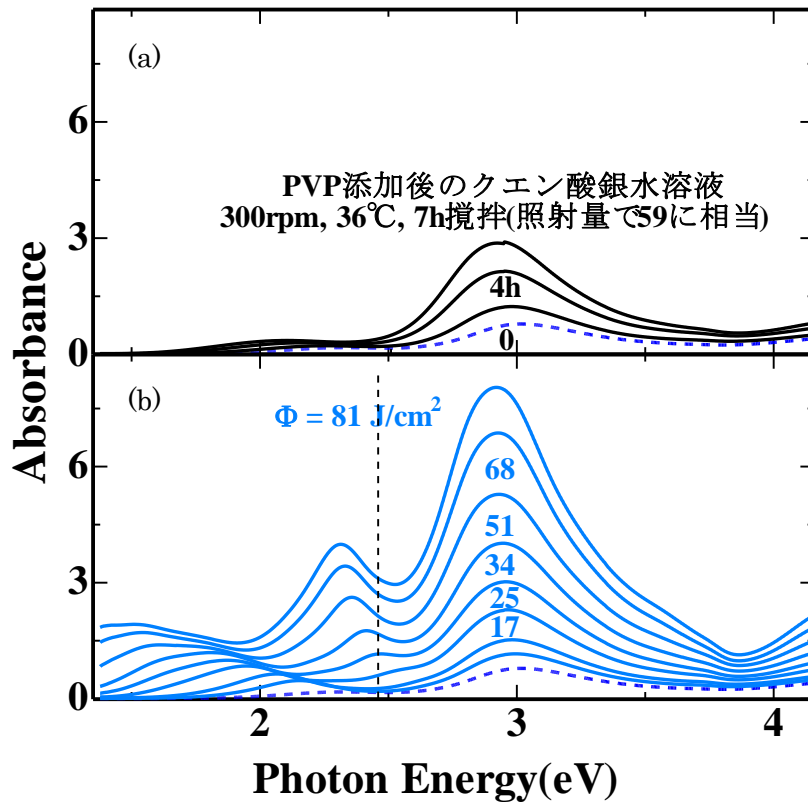
**Figure 75** 未照射クエン酸銀水溶液(SC:6.6mM, NH<sub>3</sub>:132mM)に各濃度の PVP 水溶液(0.33mM, 0.66mM)を添加したときの UV-vis スペクトルの変化。



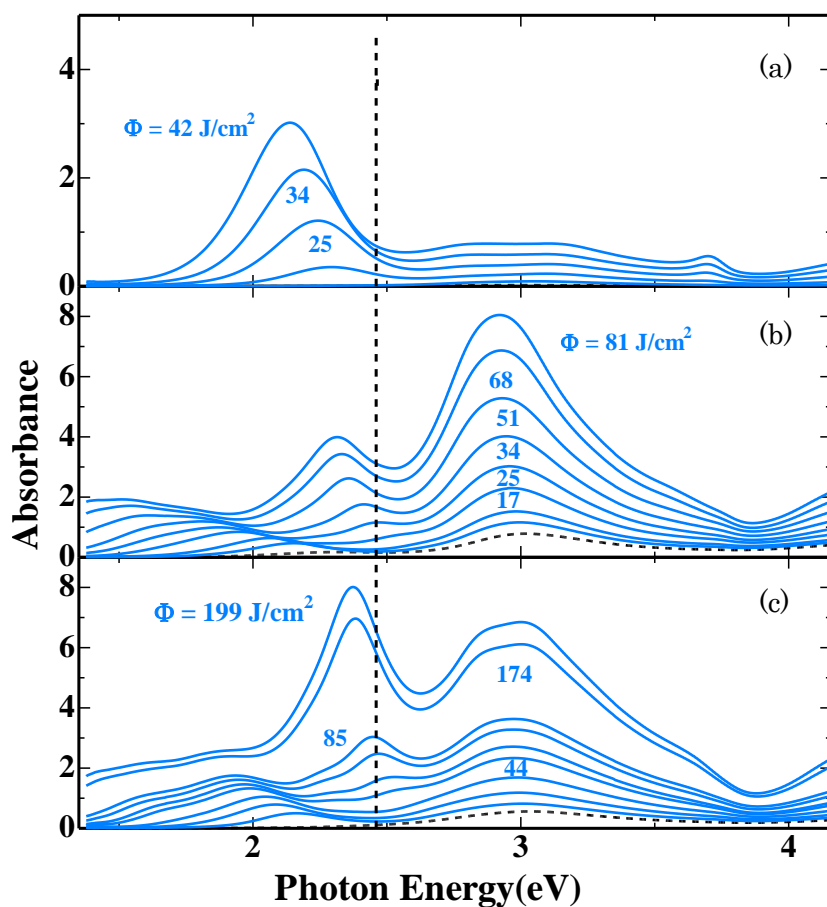
**Figure 76** 未照射クエン酸銀水溶液へ PVP 水溶液を添加し、その後 cyan( $E_r = 2.46\text{eV}$ )照射したときの UV-vis スペクトルの照射量依存性。作製温度:36°C、SC:3.3mM, NH<sub>3</sub>:66mM, PVP:0.17mM の条件で行われた。



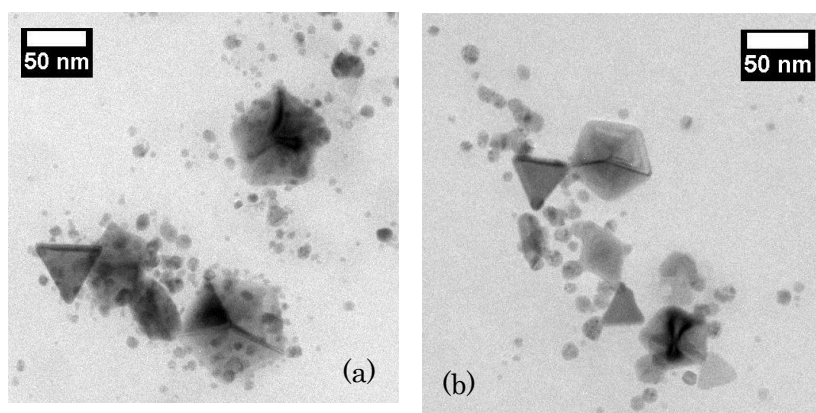
**Figure 77** cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ ,  $\Phi = 76\text{ J/cm}^2$ )照射 PVP 添加(0.17mM)クエン酸銀水溶液(SC:3.3mM,  $\text{NH}_3$ :66mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ )に対する TEM 観察像。



**Figure 78** cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{ eV}$ )照射の有無によるクエン酸銀水溶液の UV-vis スペクトルの時間(照射量 $\Phi$ )変化の違い。(a)恒温槽内 36°C, 300rpm, 計 7 時間攪拌、(b)恒温槽内 36°C, cyan( $E_{ir} = 2.46\text{ eV}$ )光照射, 計 $\Phi = 81\text{ J/cm}^2$ 攪拌。



**Figure 79** 各作製温度及び溶液濃度条件における cyan 光( $E_r = 2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液の UV-vis スペクトルの照射量依存性。(a)SC: 3.3mM,  $\text{NH}_3$ : 66mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ , 作製温度: $36^\circ\text{C}$ , PVP 未添加、(b)SC: 3.3mM,  $\text{NH}_3$ : 66mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ , 作製温度: $36^\circ\text{C}$ , PVP: 0.33mM、(c)SC: 3.3mM,  $\text{NH}_3$ : 66mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ , 作製温度: $6^\circ\text{C}$ , PVP: 0.33mM。



**Figure 80** SC: 3.3mM,  $\text{NH}_3$ : 66mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ , 作製温度: $6^\circ\text{C}$ , PVP: 0.33mM の条件で cyan 光( $E_{ir}= 2.46\text{eV}$ ,  $\Phi = 199\text{J}/\text{cm}^2$ )で作製された溶液に対する TEM 観察像。

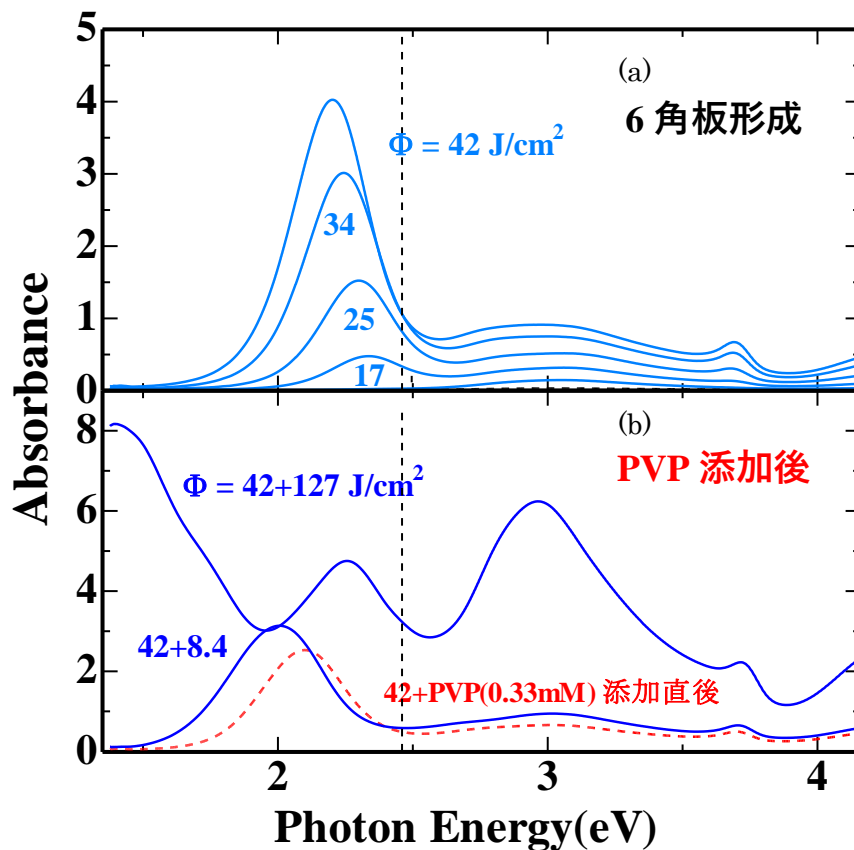


### 3-5-2 六角板銀ナノ粒子形成後に PVP 水溶液を添加した場合

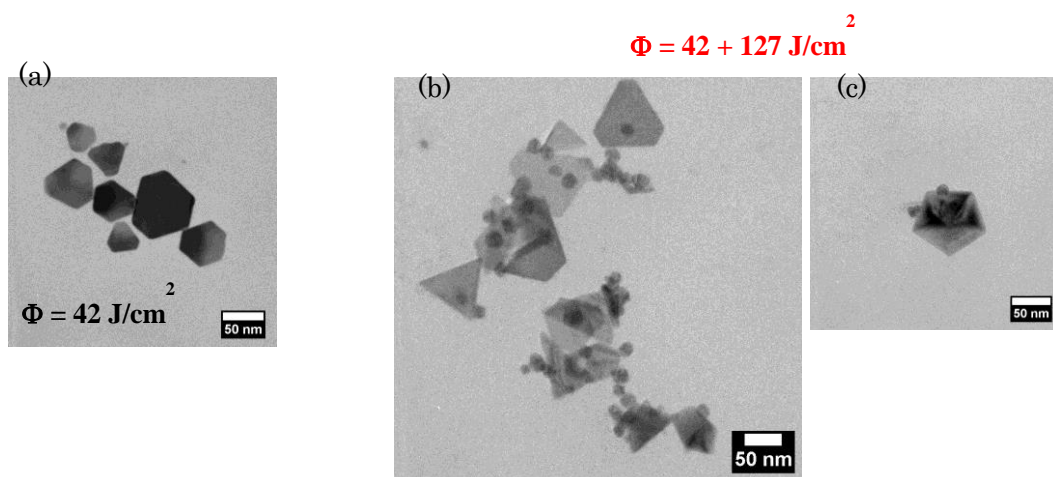
Figure 81に、六角板銀ナノ粒子形成後、PVP水溶液を添加した場合のcyan光( $E_r=2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対するUV-visスペクトルの照射量依存性を示す。Figure 81(a)は、PVP添加前のクエン酸銀水溶液(SC:6.6mM,  $\text{NH}_3$ :132mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ )のUV-visスペクトルの照射量依存性を示す。これまでの節でも述べてきたように、 $E_r$ 近傍から六角板由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )が出現し、 $\Phi = 42\text{J}/\text{cm}^2$ のように $\text{Abs}_{\text{hex}}$ が大きくなったところで、TEM観察像からFigure 82(a)に示すような六角板銀ナノ粒子が単分散的に観察される。

Figure 82(b)に、 $\Phi = 42\text{J}/\text{cm}^2$ でPVP(0.33mM)を添加し、その後cyan光( $E_r=2.46\text{eV}$ )照射したものを示す。赤破線はPVP添加直後のスペクトルを示しているが、添加しただけではスペクトルの概形はほぼ変わらなかった。そして、さらに $\Phi = 8.4\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射を行っても新たにピークは出現しなかった。これは、六角板以外の形状の粒子は新たに形成されていないことを示唆する。そして、 $\Phi = 127\text{J}/\text{cm}^2$ の光照射を行うと、 $E_r$ 近傍に10面体由来のピークが出現し、TEM観察像からFigure 82(b)に示すような10面体銀ナノ粒子の観察が、板状・球形のナノ粒子に加えて観察された。

この結果は、PVP添加は、既に形成された六角板銀ナノ粒子の成長に影響を与えるというよりも、その核の形成に大きな影響を及ぼしていることを示唆する。



**Figure 81** 作製温度:36°Cにて、cyan 光( $E_r = 2.46\text{eV}$ )照射したクエン酸銀水溶液の UV-vis スペクトルの照射量依存性。(a) SC: 6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 132mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ 、(b)(a) の $\Phi = 42\text{J}/\text{cm}^2$  試料に PVP(0.33mM)を添加し、その後 $\Phi = 127\text{J}/\text{cm}^2$  光照射を続けた。



**Figure 82** 作製温度:36°Cにて、cyan 光( $E_r = 2.46\text{eV}$ )照射したクエン酸銀水溶液に対する TEM 観察像。(a) : SC: 6.6mM,  $\text{NH}_3$ : 132mM,  $\text{NH}_3/\text{SC}=20$ 、 $\Phi = 42\text{J}/\text{cm}^2$ 、(b)(c) : (a)の試料に PVP(0.33mM)を添加し、その後 $\Phi = 127\text{J}/\text{cm}^2$  光照射。

### 3-5-3 本節のまとめ

Figure 83 に、各作製温度及び溶液濃度条件において形成された銀ナノ粒子形態のまとめたものを示す。まず、SC: 6.6mM, NH<sub>3</sub>: 132mM, NH<sub>3</sub>/SC=20、作製温度 36°Cでは  $E_{ir}$  (本節では, cyan = 2.46 eV)6 角板銀ナノ粒子が単分散的に形成される。そして、作製温度 36°C においても、PVP 添加で表面修飾の様式が変化することで板状粒子のサイズ分布は増大したが、 $E_{ir}$  に応じた大きさの 10 面体が形成されることが分かった。また前節の結果より、作製温度を 6°Cとし Ag<sup>+</sup>の還元速度を低下させることで板状粒子の他に 10 面体が形成されることが分かっている。そこで、作製温度を 6°Cとし PVP を添加すると、10 面体銀ナノ粒子が優勢的に形成されることが分かった。これらの結果から、10 面体の単独的な形成に向けた可能性が示された。

また、6 角板形成後に PVP を添加した実験から、PVP はナノ粒子の核成長よりも核形成に大きく作用することが示唆された。しかしながら、その詳細な機構に関しては今後の実験課題である。

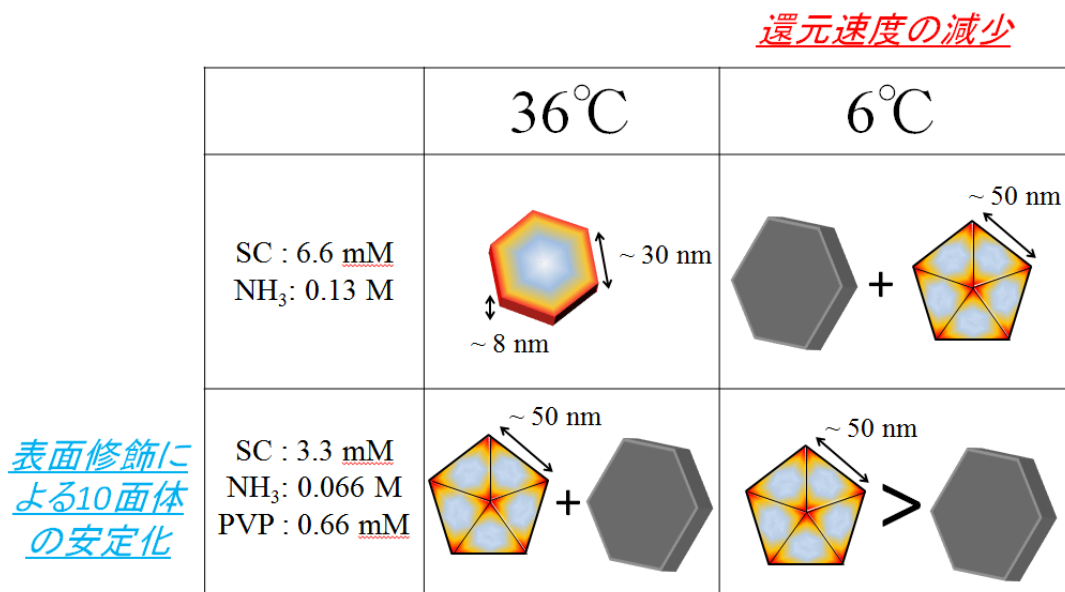


Figure 83 各作製温度及び溶液濃度条件において形成された銀ナノ粒子形態のまとめ。

### 3-6 6角板及び10面体銀ナノ粒子形成過程

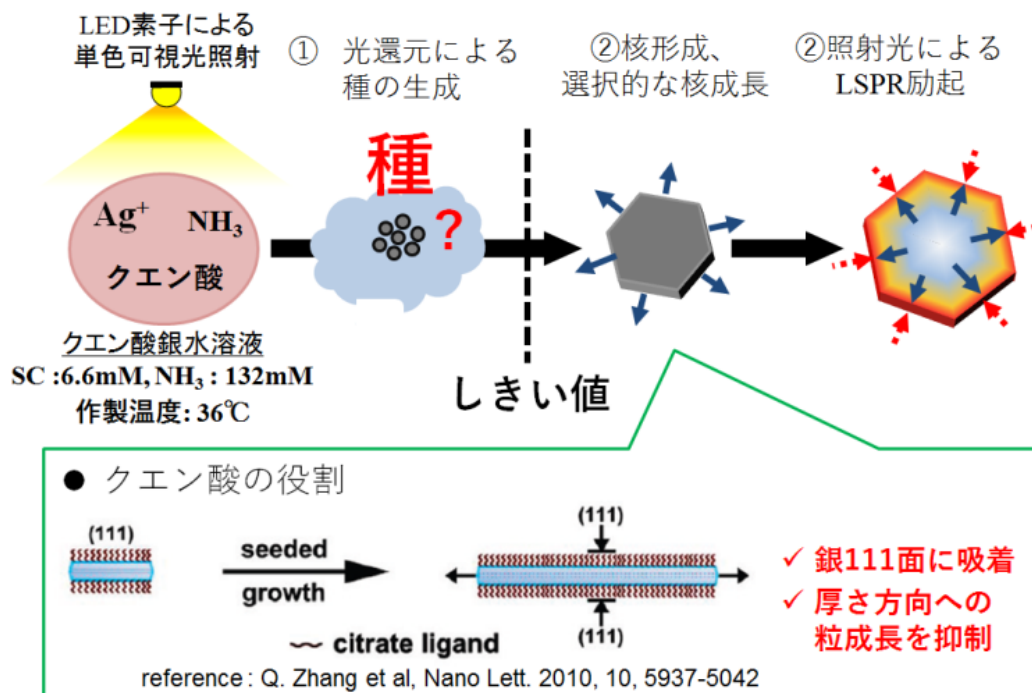
本節では、これまで本章で論じてきた結果から考察される光還元クエン酸銀水溶液中で形成される6角板及び副次的に形成される10面体の形成機構に関して考察した。

#### 3-6-1 照射光エネルギー( $E_{ir}$ )が6角板銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響

Figure 84 に3-1節及び3-2節の結果より考察される6角板銀ナノ粒子形成機構のモデル図を示す。まず、銀イオン状態のクエン酸銀水溶液への単色可視光照射により  $Ag^+$  が  $Ag^0$  へと光還元され、6角板のエンブリオが形成されると考えられる。そして、UV-vis スペクトルから推定される、6角板銀ナノ粒子由来の吸光ピーク( $Abs_{hex}$ )が出現する照射量のしきい値( $\Phi_{thres}$ )近傍でエンブリオが6角板状の成長核となり、さらなる光照射でその数密度が増加していく機構が考えられる。また、3-2節の SAXS スペクトルの結果からも  $\Phi_{thres}$  近傍から板状ライクな粒子の形成が示された。

$\Phi_{thres}$  を十分に超えた試料に対する TEM 観察像から、照射光の波長及びエネルギー( $E_{ir}$ )によって、厚さ~8nm で6角板辺長( $D_{hex}$ )が選択的に形成されることが示された。ここで、6角板底面は{111}面であり、{111}面に沿った選択的な平面成長過程が示唆された。この成長を抑制する機構に照射光エネルギー( $E_{ir}$ )が関係していると考えられる。具体的には、6角板が  $E_{ir}$  によって LSPR 励起されるサイズまで平面成長すると、コーナー、エッジ部分で LSPR 励起による電場集中が生じ、{111}面に沿った成長が抑制され始めることが推測される。

Zhang ら[38]より、クエン酸は板状粒子の{111}面を優先保護し、厚さ方向の成長を抑制すると報告されている。従って、厚さ方向の成長はクエン酸の表面保護により、{111}面に沿った成長は  $E_{ir}$  で励起される LSPR により独立的に制御されていることが明らかになった。



**Figure 84** 本節によって考察された光還元クエン酸銀水溶液六角板銀ナノ粒子形成機構のモデル図。クエン酸の{111}面への選択的な吸着に関しては、Zhagら[38]の報告を参考にした。

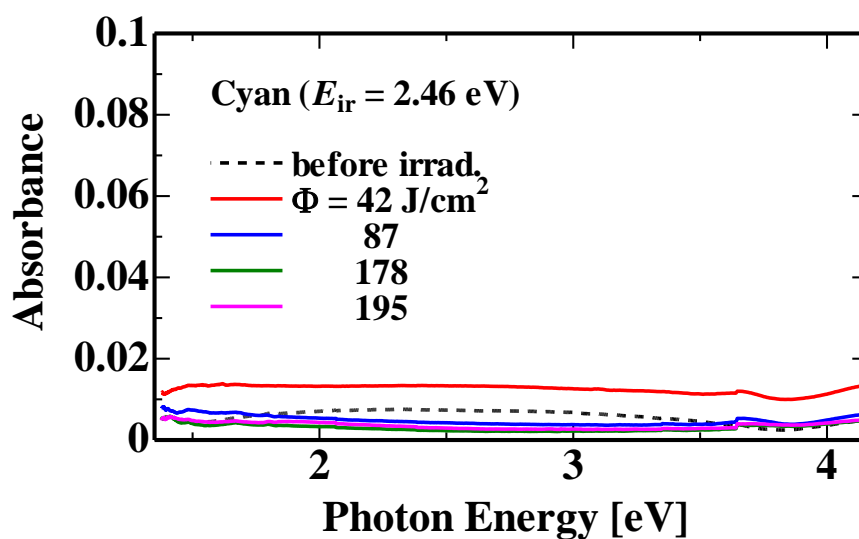
### 3-6-2 六角板銀ナノ粒子形成機構に及ぼす溶液濃度の影響

本項では、本節の結果から考察した銀ナノ粒子形成機構について記す。Figure 86(a)に横軸 SC 濃度、縦軸 NH<sub>3</sub> 濃度とし、光照射により形成される銀ナノ粒子の形態により 3 つの領域に分けたものを示す。NH<sub>3</sub>/SC = 12~20 (Region II) では、クエン酸銀濃度を 1.65~6.6mM と変化させても観測される UV-vis スペクトルの照射量( $\Phi$ )依存性はほぼ同様であり、同サイズの六角板が同様の形成率で形成されていることが分かった。このことから、この領域では Ag<sup>+</sup>の絶対量に依存しない反応となっていることが考えられる。また、NH<sub>3</sub>/SC = 40, 60 (Region III) の NH<sub>3</sub> 過多条件では、六角板の形成率が Region I に比べて約 1/2 以下となり、 $\Phi = 150\sim 200$  J/cm<sup>2</sup> 程度の高い照射量では板状粒子よりも熱力学的に安定といわれる 10 面体多重双晶粒子の形成も見られた。また、SC の可溶限界の濃度域 NH<sub>3</sub>/SC = 8 (Region I) では、UV-vis スペクトルにおいて六角板銀ナノ粒子由来の吸光ピークよりも 3 eV 近傍の吸光ピークが優先的に出現し、TEM 像には約 20nm 程度の多面体の凝集体が観察された。

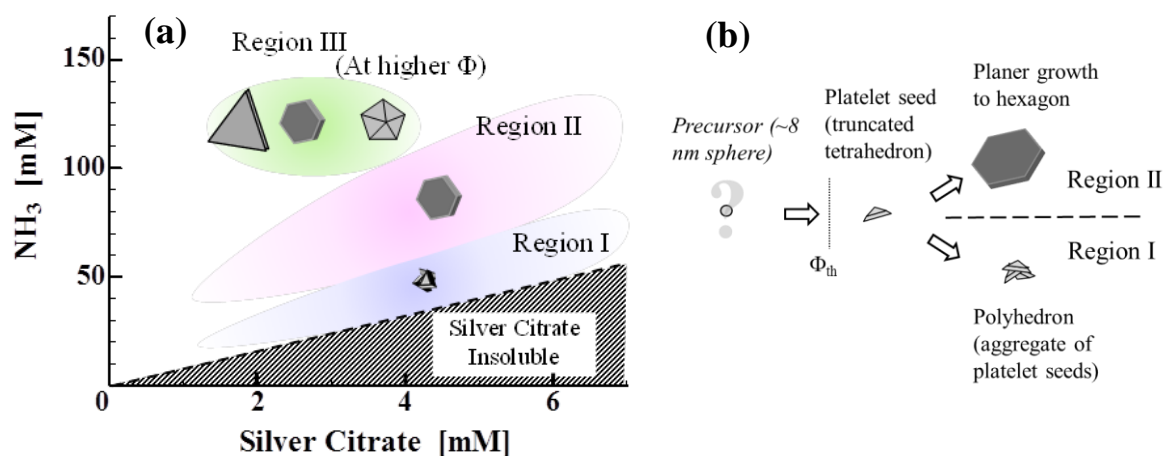
Figure 86(b)に、以上の結果から考察した銀ナノ粒子形成機構を示す。Region I, Region II においては Region III と比較して銀ナノ粒子の還元速度は相対的に大きく、効率的にナノ粒子が形成されることが分かった。そこで、Region I と Region II に着目する。3-1 節の結果より、2 つの領域では共に  $\Phi_{\text{thres}}$  から {111} 面から成る 4 面体の頂角を 1 つ切り取った形状の三角板成長核が形成されると考えられるが、Region II では平面成長が促され六角板状となり、Region I では平面成長が起らず凝集体が形成される。このように、SC と NH<sub>3</sub> の濃度比は板状粒子の平面成長にも大きな影響を及ぼしていると考えられる。前述したように、溶液中で NH<sub>3</sub> と Ag<sup>+</sup>は [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> を形成していると考えており、また NH<sub>3</sub>/SC = 12~20 では pH(10.5~11) の弱塩基性であることが分かっている。

アンモニア添加以外にも、酸性且つ SC と [Ag<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n+1</sub>]<sup>3n-</sup> 錯体を形成させることで SC 水溶液が調整可能との報告[119]がある。そこでクエン酸(60mM)水溶液に SC(6.2mM)を添加して溶解させた水溶液(pH~3)に、cyan 光(2.46 eV)照射した場合の UV-vis スペクトルを Figure 85 に示す。この図から分かるように、 $\Phi = 195$  J/cm<sup>2</sup> まで光照射を続けても吸光スペクトルに銀ナノ粒子由来の吸光は全く出現しなかった。

これらのことは、[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 錯体と SC との複合体が銀ナノ粒子の核形成・成長過程を決定づけていることを示唆する。さらに、塩基性(pH~10)であることが SC のカルボキシ基のナノ粒子表面への吸着を促進し、界面負電荷を発生させることで静電反発による非球形銀ナノ粒子の溶液中での安定的な成長を促していることが考えられる。従って、SC と NH<sub>3</sub> の濃度比が最終生成物及び非球形銀ナノ粒子形成機構を決定づけていることが示された。



**Figure 85** cyan 光( $E_{ir} = 2.46\text{eV}$ )クエン酸(60 mM)添加クエン酸銀水溶液(SC:6.6mM)に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性。



**Figure 86** (a)横軸 SC 濃度、縦軸  $\text{NH}_3$  濃度とした際に、形成された銀ナノ粒子形態から分類された 3 つの領域。(b)提案する 6 角板及び多面体銀ナノ粒子の形成過程。

### 3-6-3 6角板及び10面体銀ナノ粒子形成機構に及ぼす作製温度の影響

Figure 87に3-4節の結果から考察される非球形銀ナノ粒子形成機構を示す。Ag<sup>+</sup>状態のクエン酸銀水溶液へ単色可視光照射することで、その実験条件により  $E_{ir}$  に応じた大きさの6角板粒子だけでなく、10面体多重双晶粒子も形成されることが分かった。10面体の形成過程として、次の2種類が考えられる。一つは、4面体が2つ連なった構造や3つ連なった構造体が観察されていることから、4面体が順々に合体していくことで10面体が形成される機構が考えられる。しかしながら我々の溶液系では、4面体単体はほとんど観察されていない。低照射量において多重双晶を含む小さな粒子が観察されていたことを踏まえると、もう一つの機構としてそれら粒子が成長核となり、コーナーやエッジを有する10面体へと成長していく機構が考えられる。

これら2つのうちいずれかあるいは双方の過程により10面体が形成されていると考えられる。また、 $E_{ir}$  が2.34eV以上の光照射でしか10面体は形成されなかったことから、10面体あるいはその前駆体・成長核の形成に2.34eV以上の光が必要であると考えられる。これまでの結果を踏まえると、10面体あるいは6角板の成長核として、4面体の頂角を1つ切り取った全ての面が{111}面から成る3角板が考えられる。

以上より、作製条件を制御することで、10面体の形成機構も明らかになってきた。

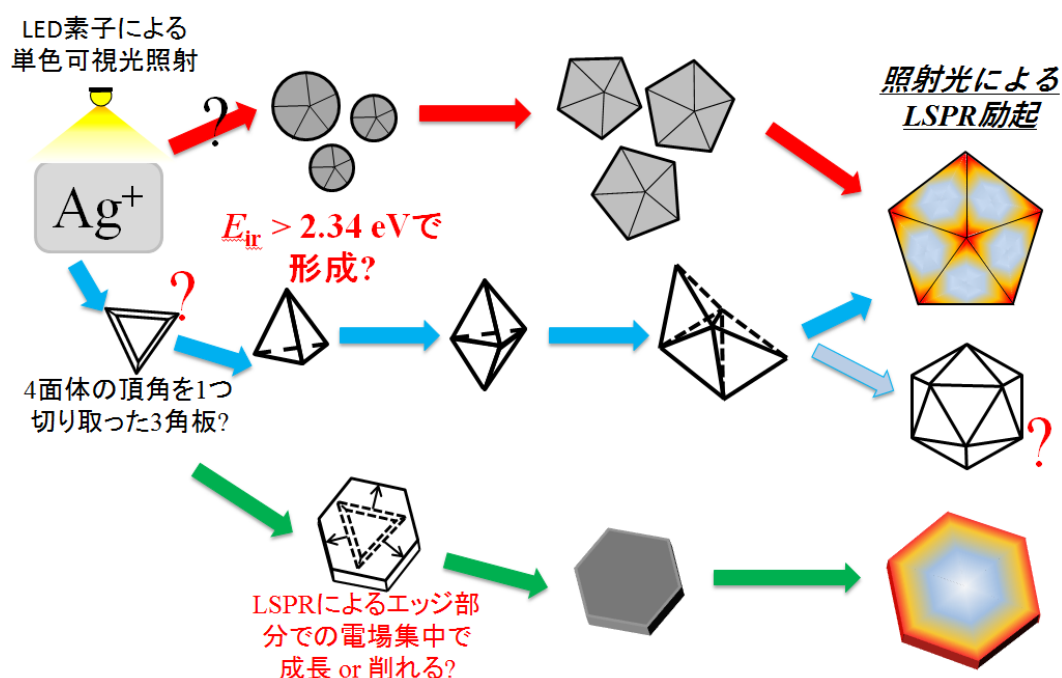


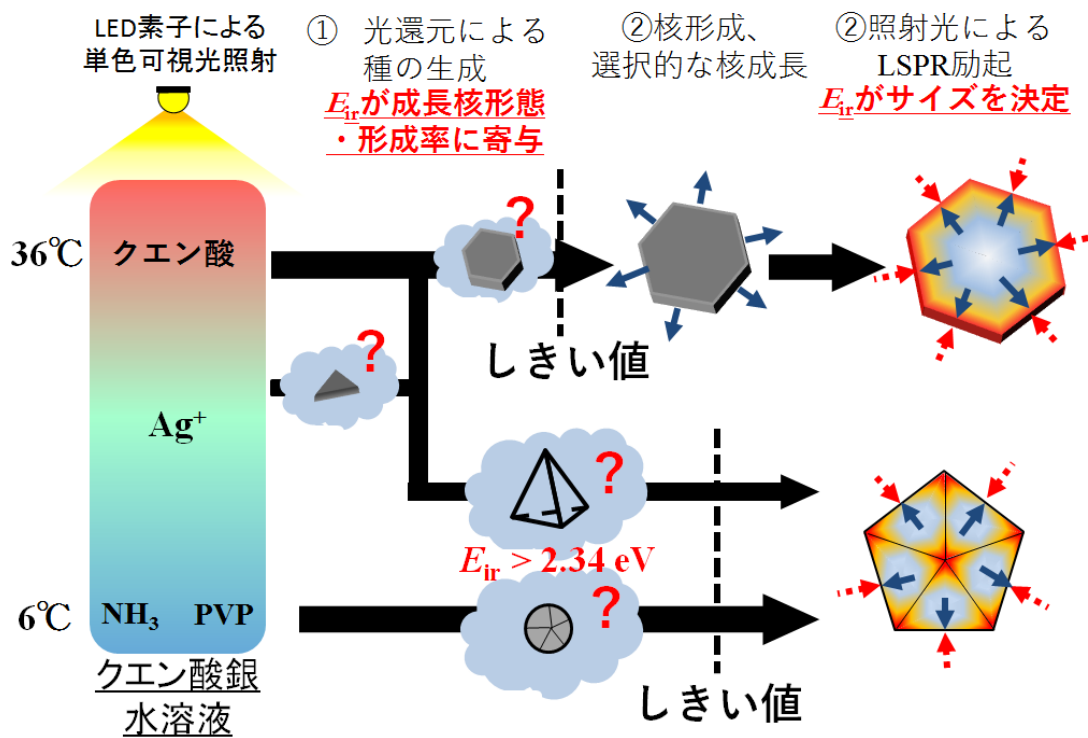
Figure 87 本節における実験結果から考察される10面体及び6角板銀ナノ粒子形成機構モデル。



### 3-6-4 本章の結論

本節により総合的に検討された光照射クエン酸銀水溶液中で形成される銀ナノ粒子形成過程を Figure 88 に示す。3-1 節では、 $\Phi_{\text{thres}}$  以上で  $E_{\text{ir}}$  に依存したサイズの六角板銀ナノ粒子が形成される機構が提案された。そして、3-4 節から 10 面体多重双晶粒子においても  $E_{\text{ir}}$  によるサイズ制御の可能性が示された。従って、我々の系においては、六角板及び 10 面体のいずれにおいても  $\Phi_{\text{thres}}$  以上で  $E_{\text{ir}}$  により LSPR が励起されるサイズまで成長すると、粒子の成長が LSPR により抑制されはじめ、辺長が  $E_{\text{ir}}$  で決まってくることを示唆された。六角板形成における  $\Phi_{\text{thres}}$  未満の前駆状態に関して、紫外可視吸光度(UV-vis)測定及び透過型電子顕微鏡(TEM)観察像だけでなく X 線小角散乱(SAXS)測定からも調査した(3-2 節)。UV-vis スペクトル、TEM 観察像、SAXS 測定のいずれの結果においても、 $\Phi_{\text{thres}}$  未満では明確な形態を有した粒子を確認する事は出来なかった。しかしながら、全ての結果において  $\Phi_{\text{thres}}$  以上で形成される六角板の形態に関しては良い一致が見られた。これらの結果より、照射量しきい値  $\Phi_{\text{thres}}$  以上で異方性を有した板状の成長核がで形成され始めていることが示唆された。一方、10 面体の前駆状態に関しては、3-4 節から  $E_{\text{ir}}=2.34\text{eV}$  では形の整った 10 面体が形成されなかったことから、10 面体の元となると考えられる 4 面体や多重双晶を含む球状成長核の形成は  $E_{\text{ir}}>2.34\text{eV}$  で可能となることが示された。さらにこれらの結果は、 $E_{\text{ir}}$  がその成長核の形態だけでなく、その形成率にも大きな影響を及ぼしていることを示唆する。

3-3 節より、初期の  $\text{Ag}^+$  の絶対量だけでなく、クエン酸銀(SC)と  $\text{NH}_3$  の濃度比も最終生成物及び非球形銀ナノ粒子形成機構に大きな影響を及ぼすことが分かった。特に、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 12\sim 20$  の領域では板状の核の平面成長が促進されることや、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体と SC との複合体が銀ナノ粒子の核形成・成長過程に大きく関係していることが明らかになった。クエン酸銀の可溶限界である  $\text{NH}_3/\text{SC} = 8$  の条件では微細な三角板状の多面体の凝集物が確認されたことから、全ての表面が  $\{111\}$  面から構成される三角板状の成長核が  $\Phi_{\text{thres}}$  以上で形成され始め、その側面成長により六角板へと成長する可能性が示唆された。さらに溶液濃度や温度によって 4 面体あるいは多重双晶体に成長していくことも示唆された。



**Figure 88** 本研究において考察された光還元クエン酸銀水溶液における非球形銀ナノ粒子形成過程。

## 第4章 六角板銀ナノ粒子の安定性とその応用

---

我々の過去の研究において見出された六角板銀ナノ粒子形成手法(以下、クエン酸銀光還元法と呼称)では、その照射光エネルギー( $E_{ir}$ )によって、サイズ選択的に六角板銀ナノ粒子が作製可能である。そして、形成された六角板銀ナノ粒子は、厚さが約 8nm で一定でありそれらの平均辺長( $D_{hex}$ )に応じた LSPR 吸収の特性を示す。そのため、形態制御した六角板の作製により、色の 3 原色が作製可能であり、可視光を網羅した多色設計が可能である。この多色性を利用する事で、顔料のみならず、異なる抗原を色で同時に検出可能なバイオマーカー等を始めとした有益な応用技術への展開も期待される。

しかしながら、Ag は Au や Pt よりもイオン化傾向が高く、酸化されやすいといった欠点があることに加え、六角板や三角板等の非球形ナノ粒子は、エッジやコーナーの結合不飽和な部分から酸化し、保存中における形態変化とそれに伴う吸収波長・エネルギー( $E_{LSPR}$ )の変化がみられる。[52][53]それ故に、板状銀ナノ粒子の合成と、長期安定性、および可視光を網羅した  $E_{LSPR}$  の正確な制御は、近年における多くの研究の主題である。[52-54]

また、応用のためには、生理食塩水のような高濃度の陰イオンを含む溶液中でのナノ粒子の安定的な分散や酸化や凝集の生じない粒子設計が必要とされる。Jiang ら[20]の報告では、たった 4ppm の Cl<sup>-</sup>濃度で板状銀ナノ粒子の酸化が生じ、形態変化・吸収領域の変化が生じてしてしまうことが分かっており、逆にその Cl<sup>-</sup>への鋭敏性を利用することで高感度センサーとしての使用も期待されている。

本節では、まず初めに、クエン酸銀光還元法で形成されたクエン酸銀水溶液中での六角板銀ナノ粒子と、遠心分離・精製後の六角板銀ナノ粒子水分散液の経時変化に関して調査したものを示す。次に、生理食塩水の濃度相当の NaCl 水溶液を添加することによる水分散液中における六角板銀ナノ粒子形態に及ぼす影響を精査したものを記す。また、それ以外に、分散媒や保護剤の添加によって、分散媒中で安定的に存在可能な六角板銀ナノ粒子の設計を試みた。

#### 4-1 光照射クエン酸銀水溶液の遠心分離・精製により作製された6角板銀ナノ粒子水分散媒に対する経時安定性の評価

光照射後のクエン酸銀水溶液は、 $\text{Ag}^+$ や $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の反応物を含むため、室内の蛍光灯の光でも還元が生じてしまう。そこで、光による反応を防ぐために、暗室内・室温で放置したところ、2~3日程度であればほぼ変化はない。しかし、2~3ヶ月程度そのままの状態では静置すると経時変化が生じ、UV-vis スペクトルから、6角板銀ナノ粒子に由来する吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )の著しい強度減少と半値幅の増加、低エネルギー側へのピークシフトが確認された(Figure 89)。これは、銀ナノ粒子の分散の増大や酸化、凝集等に起因するLSPR吸収の特性劣化を示唆する。

ここで、我々のクエン酸銀光還元法で作製されるクエン酸銀水溶液の $\text{Ag}^+$ 濃度は、6.6 mM ~ 19.8 mM と他の報告[24][37][51][70]と比較して数10倍~数100倍高い。そこで、ナノ粒子形態の経時変化、並びにLSPRの特性劣化を防ぐ目的で、光照射後のクエン酸銀水溶液を遠心分離(9400rcf, 30min)により分離し、分離後の溶液の上澄み( $\text{Ag}^+$ や $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の反応物)を取り除き、沈降した沈殿物を超純水で希釈することによって $\text{Ag}^+$ や $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の未反応原料物をほぼ含まない元の濃度の1/20倍以下の6角板銀ナノ粒子水分散媒を作製し、その経時変化を観察した。3-3節の結果よりこの濃度域では、光照射によって6角板銀ナノ粒子は、ほぼ生じないため高い安定性を期待できると考えた。

Figure 90にcyan( $E_{\text{ir}} = 2.46 \text{ eV}$ )光照射( $\Phi = 51 \text{ J/cm}^2$ )クエン酸銀水溶液とそれを遠心分離した後の上澄み及び沈殿物に対するUV-vis スペクトルを示す。Figure 90より、遠心分離前と遠心分離後のスペクトルを比較すると、3.1eV近傍の吸収が明瞭に小さくなっているのが分かる。こちらの吸収は、そのピーク位置から球形ナノ粒子由来であることが推測される。従って、遠心分離・精製操作によってSCや $\text{NH}_3$ に加えて6角板と比較して相対的に軽い小さな球形ナノ粒子も区別可能であることが示され、その結果として単分散な6角板銀ナノ粒子水分散液の作製が可能であることが分かった。

Figure 91に分離精製後からその後302日間暗中のデシケーター内で保存した6角板銀ナノ粒子水分散液の溶液画像を示す。Figure 91より、分離精製直後から302日後の試料において、肉眼で分かるような色調変化は観察できない。

Figure 92にFigure 91の各溶液に対応するUV-vis スペクトルを示す。Figure 92より、スペクトルの概形や $\text{Abs}_{\text{hex}}$ のピーク位置( $E_{\text{hex}}$ )は約2.3 eVとほぼ一定であり、6角板辺長( $D_{\text{hex}}$ ,  $D_{\text{hex}} = 140-49.1 E_{\text{hex}}$ )並びにその形態はほとんど変化していないことが推測される。一方で、 $\text{Abs}_{\text{hex}}$ の強度は1日後~13日後にかけて増加し、それ以降飽和している。これは、遠心分離により可逆凝集を示した6角板銀ナノ粒子が、時間経過とともに再分散したためであると考えられる。

Figure 93には分離精製後14日目とその後約1年間暗中のデシケーター内で保存した6角板銀ナノ粒子水分散液に対応する(a)UV-vis スペクトル、(b),(c)TEM 観察像及び(d)それ

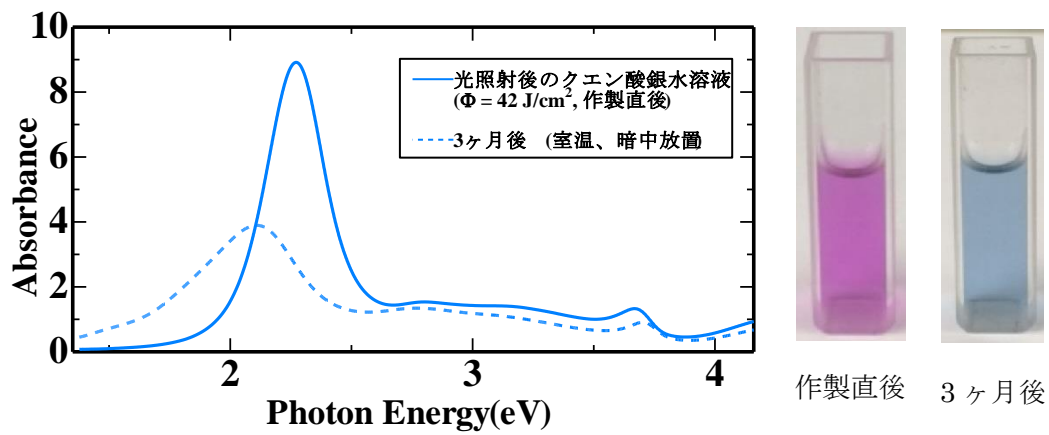
ぞれの平均辺長  $D_{\text{hex}}$  に対するヒストグラムを示す。Figure 93(a)よりその  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度や  $E_{\text{hex}}$  にほぼ変化は見られないことからほぼ六角板形態や数密度に変化はないと考えられる。

Figure 93(b), Figure 93(c)にそれぞれ分離精製後 14 日間保存した試料とその後約 1 年間保存した試料に対する代表的な TEM 像を示し、その平均辺長  $D_{\text{hex}}$  を解析した結果を Figure 93(d)に示す。その結果、2つの試料は共に  $D_{\text{hex}} = 28\text{nm}$ ,  $\sigma = 0.21$  であり、約 1 年間安定性が保たれていたことが分かった。

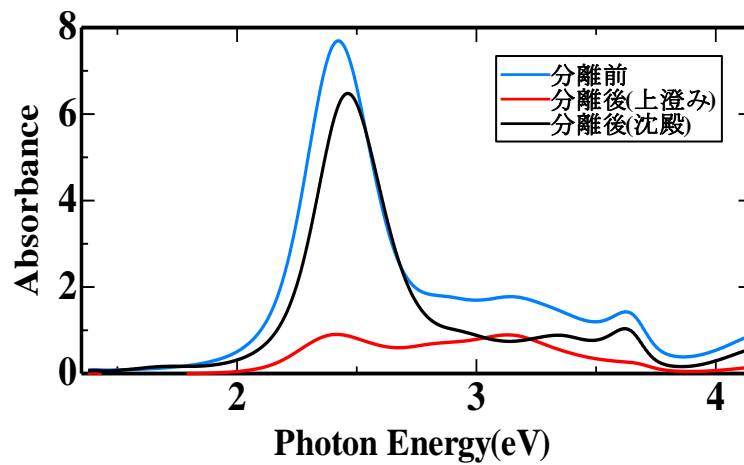
Figure 94に密閉したバイアル瓶中で室内蛍光灯の光に曝した状態で保存した六角板水分散液に対する UV-vis スペクトルを示す。黒破線は調整直後、緑破線は 5 ヶ月間放置後のスペクトルをそれぞれ示しているが、ほぼスペクトルの概形に変化がないことから、遠心分離・精製によって未反応原料物質を含む上澄みを取り除くことで、 $\text{Ag}^+$ や  $\text{NH}_3$ 、クエン酸の濃度を約 1/20 倍とすることで光による銀イオンの還元やナノ粒子の凝集或いは溶解等の化学反応は生じないことが分かった。

Figure 95には、異なる照射光エネルギー( $E_{\text{ir}}$ )によって作製した異なる辺長( $D_{\text{hex}}$ )の六角板銀ナノ粒子に対する UV-vis スペクトルをガウス関数によってフィッティングし、そのピーク強度とピーク位置を評価したものを示す。Figure 95より、いずれの  $D_{\text{hex}}$  の六角板水分散液においても同様の傾向で 2 週間程度経過後  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  の強度及び  $E_{\text{hex}}$  は安定した。この結果から遠心分離精製後の水分散液中でのナノ粒子の安定性がその形態(平均辺長  $D_{\text{hex}}$ )に依存しないことが明らかになった。

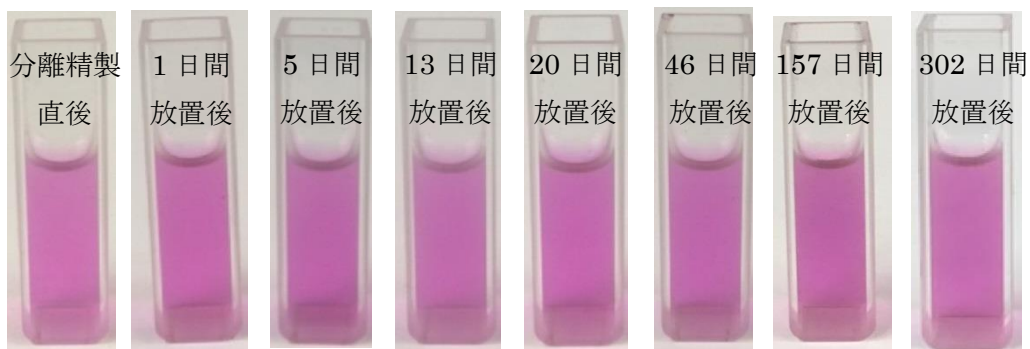
以上の結果から、 $\text{Ag}^+$ や  $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の反応物をほぼ含まない水分散媒質中において、六角板銀ナノ粒子は高い経時安定性を示すことが分かった。



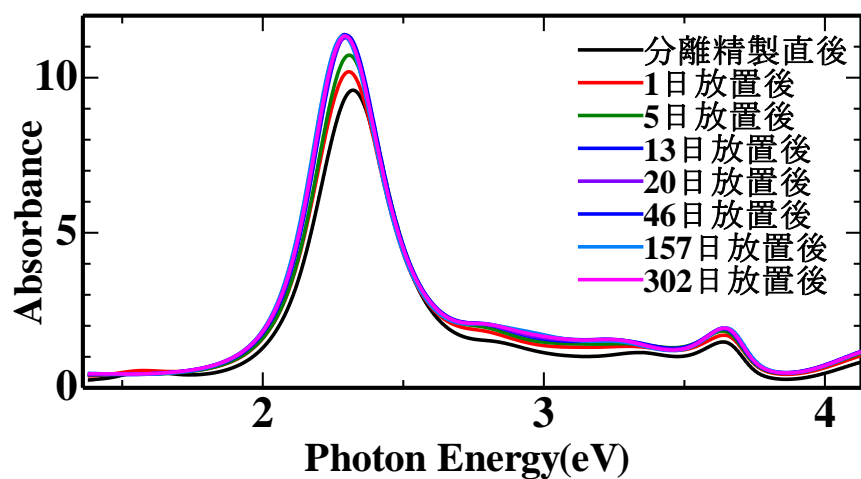
**Figure 89** cyan 光照射後( $\Phi = 42 \text{ J/cm}^2$ )のクエン酸銀水溶液と、遮光した状態で3ヶ月静置後の同溶液の UV-vis スペクトルと、それぞれに対応する溶液の画像。



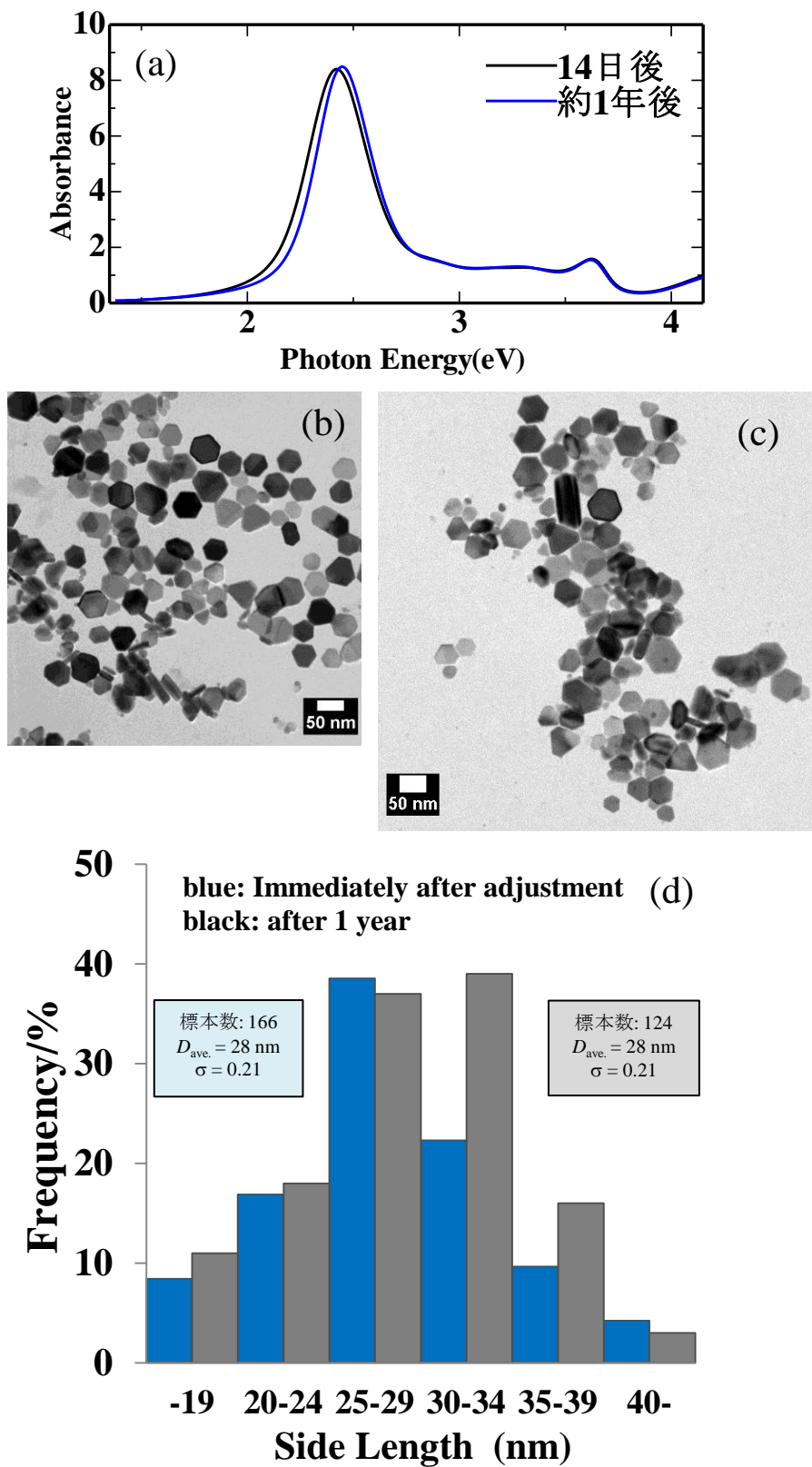
**Figure 90** cyan( $E_{ir} = 2.46 \text{ eV}$ )光照射( $\Phi = 51 \text{ J/cm}^2$ )クエン酸銀水溶液とそれを遠心分離した後の上澄み及び沈殿物に対する UV-vis スペクトル。



**Figure 91** 分離精製後の六角板銀ナノ粒子を暗中のデシケーター内で302日間静置した際の各溶液の画像



**Figure 92** 六角板銀ナノ粒子水分散媒の紫外可視吸収スペクトルによる経時変化の代表例。



**Figure 93** 分離精製後 14 日目からその後約 1 年間暗中のデシケーター内で保存した 6 角板銀ナノ粒子水分散液に対応する(a)UV-vis スペクトル、(b),(c)TEM 観察像及び (d)TEM 像から見積もられた平均辺長  $D_{hex}$  に対するヒストグラム



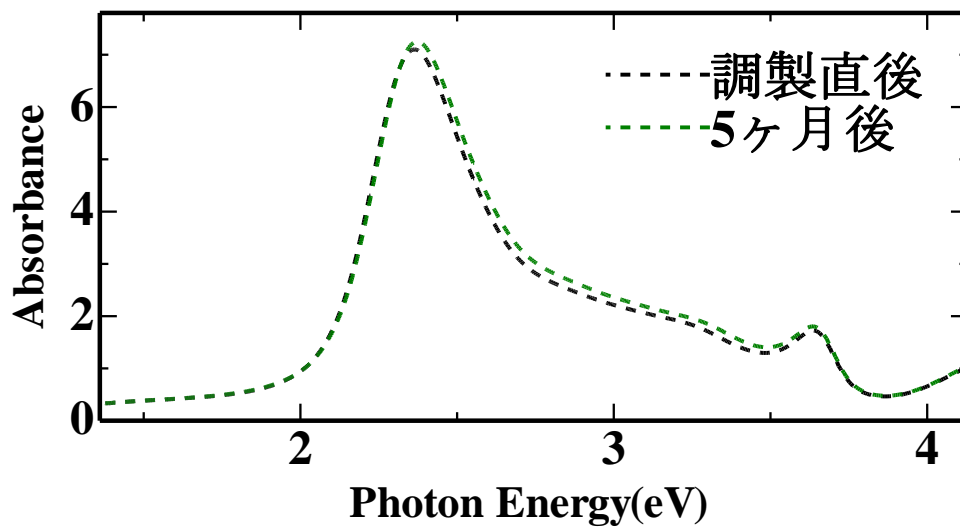


Figure 94 密閉したバイアル瓶中で室内蛍光灯の光に曝した状態で保存した 6 角板水分散液に対する UV-vis スペクトル。黒破線: 調整直後、緑破線: 5 ヶ月間放置後。

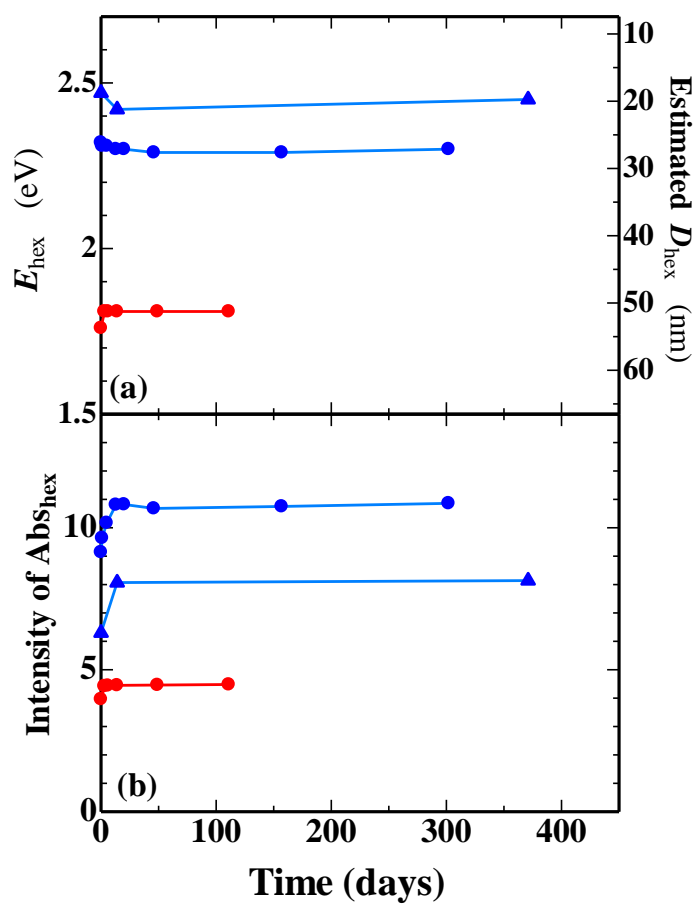


Figure 95 6 角板銀ナノ粒子水分散液の経時変化に対する 6 角板辺長( $D_{\text{hex}}$ )依存性。

## 4-2 生理食塩水の濃度相当の NaCl 水溶液の添加が六角板銀ナノ粒子水分散媒に及ぼす影響

前項において、クエン酸銀光還元法で作製された六角板銀ナノ粒子の水分散媒中での高い安定性が示された。作製された六角板銀ナノ粒子はその辺長( $D_{\text{hex}}$ )によって、LSPRを示す光吸収波長が決まるため多色設計に優れ、異なる  $D_{\text{hex}}$  を有した粒子を用いることで複数の検体を色で検出できる可能性から抗原抗体反応検出の呈色材への応用が期待される。応用に向けては生理食塩水のような高濃度の陰イオンを含む緩衝液中での安定性が必要であり、凝集や酸化の発生[20]は問題となる。そこで、本節では生理食塩水相当の NaCl 水溶液(0.154M, 0.9w/v%)を各容量で添加し、銀ナノ粒子形態に及ぼす添加容量依存性に関して紫外可視(UV-vis)吸光度計及び透過型電子顕微鏡から検討した。

Figure 96(a)に、NaCl 水溶液添加前及び添加直後の溶液画像、Figure 96(b)にそれぞれの溶液に対応する UV-vis スペクトルを示す。Figure 96(a)より、未添加のものでは六角板由来の LSPR 吸収により、その溶液は鮮やか桃色を呈している。それに対して NaCl 濃度(mM)が 0.15, 1.5, 7.3, 14 と大きくなるにつれて溶液は黄色みを帯び、30~77mM では無色透明となり、黒色の沈殿物が析出した。Figure 96(b)の UV-vis スペクトルより、NaCl 濃度(mM)が 0.15, 1.5 においては、スペクトルのピーク位置や強度にほぼ変化はないが、7.3, 14, 30 と添加 NaCl 濃度の増大とともにスペクトルは漸減し、高エネルギー側へのピークシフトを示した。これらの結果は六角板銀ナノ粒子の  $D_{\text{hex}}$  の減少並びに凝集、溶解等を示唆する。

また、これらの NaCl 添加に伴う化学反応は、非常に穏やかに進行することが以下の実験より明らかになった。Figure 97 に NaCl 未添加、1.5mM(添加直後)、1.5mM(1週間放置後)、14mM(添加直後)、14mM(1週間放置後)の UV-vis スペクトルを示す。Figure 97 より、1.5mM(1週間放置後、赤実線)と 14mM(添加直後、青破線)のスペクトルが酷似していることが分かる。そして、14mM(1週間放置後、青実線)ではピークがブロードとなり強度も 1/4 倍程度となった。即ち、時間経過に伴い Figure 96 と同様の反応が穏やかに進行していることが示唆される。

Figure 98 に、Figure 97 の 1週間放置後の各スペクトルに対応する TEM 像を示す。添加前には辺長~30nm の六角板が確認されたが、1.5mM、14mM と NaCl 濃度が大きい程、六角板の比率は減少し、角の取れた円板状粒子の比率が増大した。このことから、塩化物イオンが六角板銀ナノ粒子を酸化させることで、六角板を円板状とし、六角板由来のプラズモン共鳴吸収特性を劣化させたことを示唆する。

ここで、クエン酸は板状粒子底面の{111}面に吸着しているとの報告[38]があり、クエン酸によって保護されていない厚さ部分から塩化物イオンによる酸化が進行し、銀が溶けることで円板になったのではないかと考えられる。

Xu グループ[49][52]、Tang ら[54]の報告では、Gibbs-Thomson 効果により、最もエネルギーが高いコーナー部分と、クエン酸によって保護されにくい且つ面指数における表面エネルギー差が駆動力となり、コーナー、3 角板の厚さ部分{100}面から Ag の溶解がそれぞれ Cl 添加[49]、UV 光照射[52]、加熱[54]によって生じる。

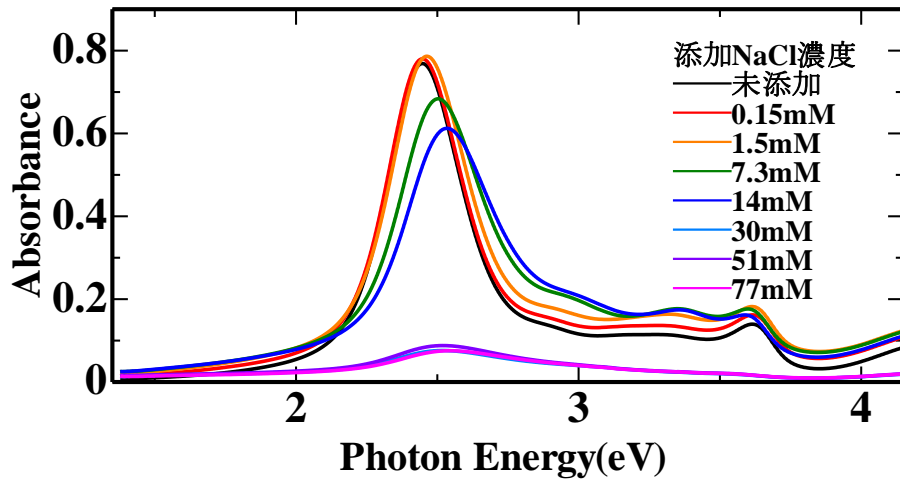
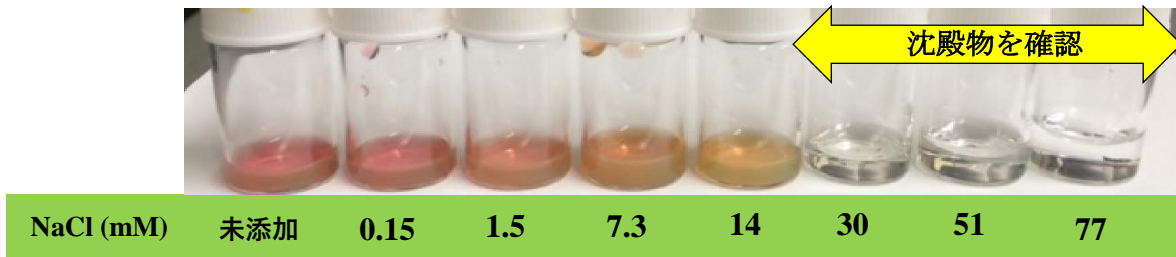
そこで、次に{100}面を優先的に保護するといった報告[108]のある界面活性剤ポリビニルピロリドン(PVP)を用い、PVP を添加することで厚さ部分({100}面)からの銀の酸化を防げるかどうか試みた。その結果を Figure 99 に示す。

Figure 99 の UV-vis 吸収スペクトルでは黒線が PVP を添加していないもの、赤線が PVP を添加した溶液のスペクトルを示しているが、PVP を添加した赤線のスペクトルでは、NaCl を添加しても比較的吸光強度の減少が小さいことが分かる。

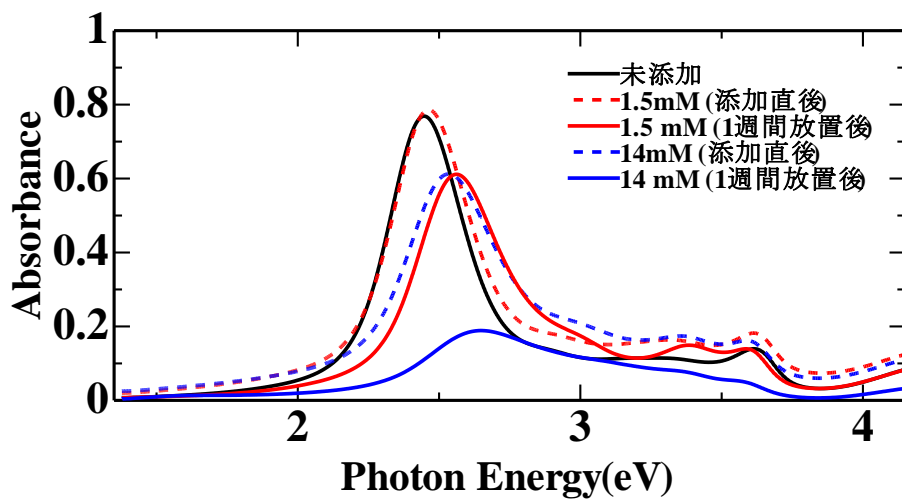
従って PVP により表面修飾することで塩化物イオンによるナノ粒子の酸化や凝集を抑制できることが示唆される。

以上の結果から、我々の溶液系においても 6 角板のコーナー及び厚さ部分{100}面から酸化が優先的に進行し、Ag が酸化により溶解していることが考えられる。

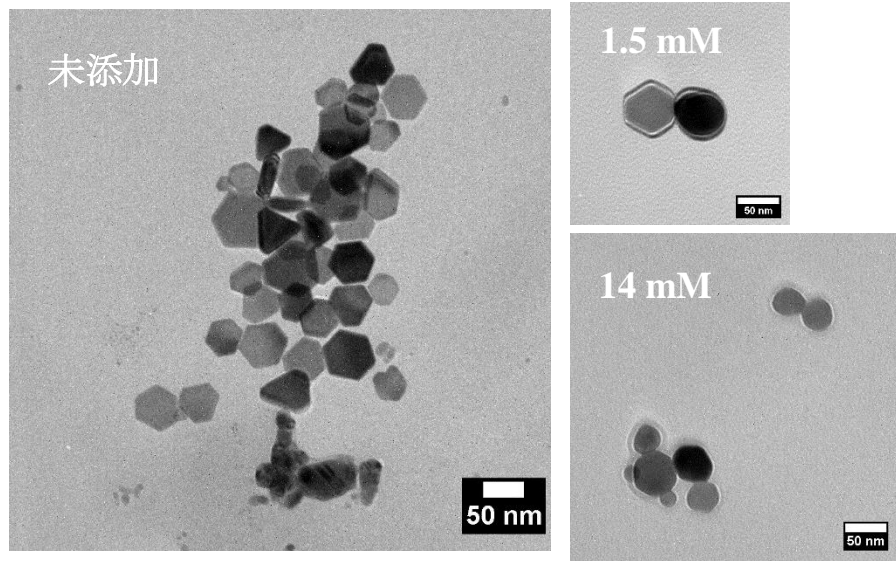
ここで、クエン酸は、カルボキシル基の吸着による表面負電荷による静電反発を主として、ナノ粒子の凝集を防ぐ。それに対し、PVP は、その分子量(約 40000 g/mol)の大きさに起因したその嵩高さから、分子同士の立体障害によりナノ粒子の凝集を防ぐことができる。[120]それ故に、保護剤としての機能を比較したときに、クエン酸よりも pH の影響も受けにくいと考えられる。



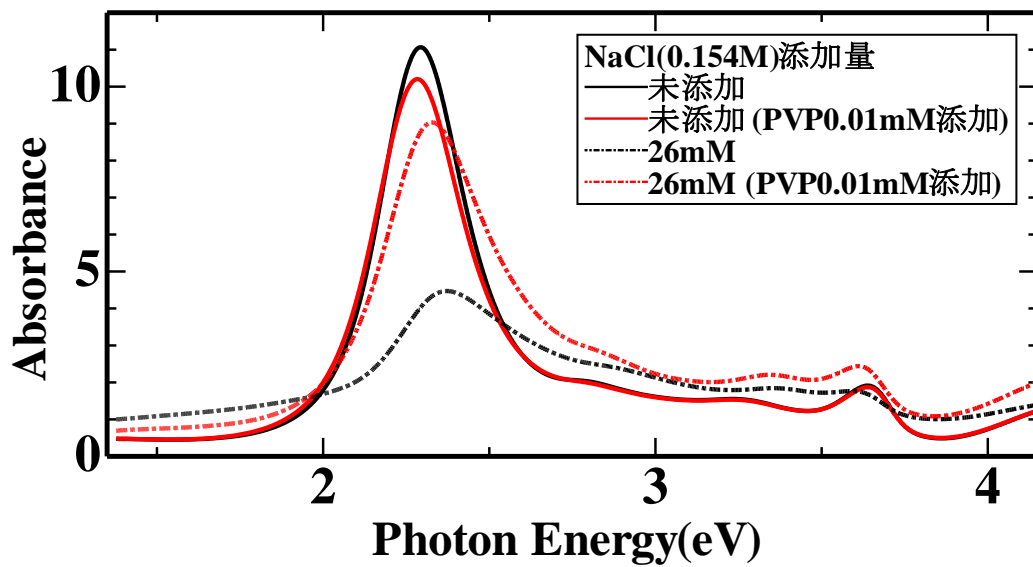
**Figure 96** 六角板銀ナノ粒子水分散液に生理食塩水相当の濃度の NaCl 水溶液を添加したときの添加直後の溶液画像とそれに対応する UV-vis スペクトル。



**Figure 97** 各濃度の NaCl 水溶液後を六角板銀ナノ粒子水分散液に添加した後の経時変化。



**Figure 98** 各濃度の NaCl 水溶液後を 6 角板銀ナノ粒子水分散液に添加し、その後 1 週間暗中で静置した後の溶液に対応するそれぞれの TEM 観察像。



**Figure 99** 6 角板銀ナノ粒子水分散液に生理食塩水相当の濃度の NaCl(0.154M)水溶液を各容量添加した際の UV-vis スペクトル変化。黒線は高分子界面活性剤 PVP 未添加、赤線は PVP(0.01mM)で表面修飾を行ったものをそれぞれ示している。

### 4-3 6角板銀ナノ粒子の安定性に及ぼす分散媒の影響

本項では、6角板銀ナノ粒子の安定性に及ぼす分散媒の影響を調査した結果を示す。

Figure 100 に水と、アルコールの代表例としてエタノールを分散媒として用いたそれぞれの溶液の吸光スペクトルを示す。ここで、水分散媒が黒線、エタノール分散媒が赤線のスペクトルに対応するが、エタノールを分散媒として用いた場合、時間を経るに従い6角板由来のピーク強度の減少が観測されたことから数密度の減少、若しくは表面状態の変化によるLSPR特性の劣化が示唆される。一方、6角板由来のピーク位置は、時間を経てもほぼ変化がなかったことから、6角板形態は変化していないことが示唆される。ここで、それぞれの分散媒の比誘電率に着目すると、水の比誘電率は80なのに対し、エタノールは24であり、両者の比誘電率は4倍程度異なる。従って、表面状態の変化がこれらのLSPR吸収特性の劣化を及ぼしたのではないかと推測される。これに関しては現在調査中である。

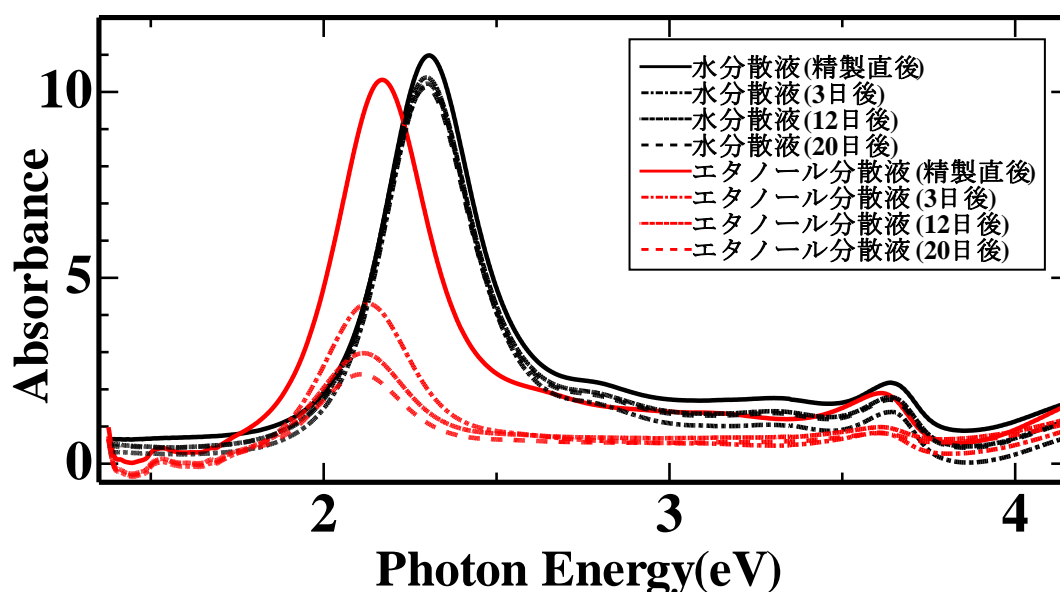


Figure 100 6角板銀ナノ粒子の安定性に及ぼす分散媒の影響。黒線は水分散液、赤線はエタノール分散液を示す。

#### 4-4 本章の結論

本章では、応用に向けて6角板銀ナノ粒子の安定性を調査した。

まず、 $\text{Ag}^+$ や $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の未反応の原料物質をほぼ含まない水分散媒中において、経時変化や光劣化の生じない高い経時安定性を示した。この酸化や凝集の生じない高安定性は、クエン酸のカルボキシル基の{111}面への選択的な吸着によって、粒子間に静電反発が働くことが重要な役割を果たす。それに加え、 $\text{pH}\sim 8$ であり未反応の原料物質が1/20以下の濃度であることによって、新たな $\text{Ag}^+$ の光還元やクエン酸の銀への吸着反応、また、それに付随した銀ナノ粒子生成がなされないことに起因していると考えられる。

さらに、陰イオン中での安定性を調査し、6角板のコーナー、エッジ部分、クエン酸で保護されていない厚さ{100}面の相対的にエネルギーが高い部分から酸化が生じ、円板状の粒子になるような機構が観察された。この酸化による形態変化は、厚さ{100}面を優先保護する高分子界面活性剤であるPVPを添加することによって、抑制されたことから、厚さ部分から酸化が生じることが分かった。これらの結果は、応用への活路を見出した。

# 第 5 章 総括

本章では、本論文において明らかになったことをまとめる。

## 5-1 総括

形態の揃った非球形銀ナノ粒子を簡便且つ安定的に形成可能な作製技術の確立のために、単色可視光還元によるクエン酸銀水溶液中で形成される非球形銀ナノ粒子形成過程の全容解明を目的として研究を行った。紫外可視吸収(UV-vis)スペクトル、透過型電子顕微鏡(TEM)像、X線小角散乱(SAXS)測定から得られた結果を元にして、6角板や副次的に形成される10面体多重双晶粒子の形成過程を総合的に検討した。

また、金属ナノ粒子を応用する上でその合成技術だけでなく、長期安定性のある粒子設計技術とその安定性の評価が求められる。そこで、我々の手法で単分散的に形成可能な6角板銀ナノ粒子の各分散媒中での安定性、NaCl添加による酸化の影響、PVPによる表面修飾の影響を調査した。

### ◆ 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される非球形銀ナノ粒子の形成過程

Tanimoto ら[110]によって、 $\text{NH}_3$ 添加したクエン酸銀水溶液へ単色可視光照射をすることで、 $\text{Ag}^+$ 状態から直接的に6角板銀ナノ粒子が形成される現象が発見された。これは、Mirkin らが発見した、予め球形ナノ粒子を作製しそこに保護剤添加及び可視光照射をすることによって非球形銀ナノ粒子を形成する SMPC(Seed-mediated photo-conversion)法とは異なる簡便且つ学術的に興味深い手法であることから、その形成機構解明のための実験がこれまでも遂行されてきた。

先行研究において、前田[112]、大村ら[113]から、6角板銀ナノ粒子形成には照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在し、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以前に6角板の種となる前駆状態の存在が示唆された。また、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以上の照射量で  $E_{\text{ir}}(1.9 < E_{\text{ir}} < 2.64 \text{ eV})$  に応じたサイズの6角板銀ナノ粒子が形成される可能性が示唆されていた。

本論文では、 $\Phi_{\text{thres}}$ 未満で  $\text{Ag}^+$ イオン状態から可視光による還元が生じているのか、さらにはその化学状態や前駆体(エンブリオ)の形態を明らかにすることや、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以上でなぜ  $E_{\text{ir}}$ に応じたサイズ選択的な6角板銀ナノ粒子が生成するのかといった6角板形成過程に関して、 $E_{\text{ir}}$ や作製温度、溶液濃度等の作製条件に着目することでその解明を目指した。



◆  $\Phi_{\text{thres}}$  未満における化学状態やエンブリオ、 $\text{Ag}^+$ イオン状態から直接的に可視光還元が生じる要因

我々の溶液系におけるクエン酸銀水溶液の化学状態の特異性、即ち、他の報告例と比較して数 10 倍～数 100 倍高い  $\text{Ag}^+$ 濃度(6.6 ~ 19.8mM)、クエン酸濃度([SC]=2.2 ~ 6.6 mM)等が影響して光還元が生じると考え、種々の溶液濃度で実験を行った。その結果、可視光還元には $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ とクエン酸の複合体の形成が重要な鍵を握っており、特に濃度比  $[\text{SC}]/[\text{NH}_3] = 12 \sim 20$  においては板状粒子の核の生成とその{111}面に沿った平面成長が促されることが明らかになった。また、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の安定化は遊離  $\text{Ag}^+$ 濃度の低下と、それに起因した光還元速度の低下を招くことが分かり、 $[\text{SC}]/[\text{NH}_3] = 40 \sim 60$ 、若しくは低温での作製は 6 角板や 3 角板の板状粒子だけでなく、10 面体多重双晶粒子が形成されることが明らかになった。この 10 面体は  $E_{\text{ir}} < 2.34 \text{ eV}$  では形成されないことから、10 面体の核形成には  $E_{\text{ir}} > 2.34 \text{ eV}$  が必要であることが分かった。

◆  $\Phi_{\text{thres}}$  以上におけるサイズ選択的な 6 角板及び 10 面体銀ナノ粒子の形成

作製条件を制御すると 6 角板だけでなく、10 面体もサイズ選択的に形成されることが明らかになった。この現象の説明のため、 $E_{\text{ir}}$ によって LSPR 励起が誘起されるサイズになるとコーナーやエッジ部分に電場集中が生じ、化学反応が抑制されるといった機構を提唱した。特に、6 角板の場合、 $[\text{SC}]/[\text{NH}_3] = 12 \sim 20$  において $\Phi_{\text{thres}}$ 近傍でエンブリオが成長核となり平面成長が促される。そして、 $E_{\text{ir}}$ による LSPR 励起が生じるようなサイズとなるとエッジ部分で電場が増強されその成長が抑制される。しかしながら、光照射量増大に伴いサイズの微増も観測される。これは、ナノ粒子が溶液中でブラウン運動しているため、非等方的な 6 角板の場合は特に LSPR 励起が常に生じておらず、さらなる側面成長が生じてしまうことが原因していると考えられる。但し、その微増は  $E_{\text{ir}}$ によるサイズの変域と比較すれば 2 割程度であり小さい。

◆ クエン酸銀光還元法で作製された 6 角板銀ナノ粒子の安定性とその応用

クエン酸銀水溶液中に形成された 6 角板銀ナノ粒子は、そのままの状態において暗下中に 2~3 日保持しても吸光スペクトルに変化は見られないが、3 週間程度経過後には大きく変化する。さらに室内蛍光灯下の光でも反応が進行して吸光スペクトルに大きな変化が生じ、安定性はよくないことが分かった。ここで、溶液中に残存する  $\text{Ag}^+$ や  $\text{NH}_3$ 等の未反応の原料物質を遠心分離・精製により、光照射前の 1/20 倍以下の濃度まで取り除くと、水分散中状態で蛍光灯下放置でも 1 年以上形態や数密度が変化しない安定な 6 角板銀ナノ粒子コロイド状態が得られた。これは、 $[\text{SC}] = 0.33 \text{ mM}$ ,  $[\text{NH}_3] = 6.6 \text{ mM}$ 以下の濃度では光還元等の反応が極めて生じにくくなることや、クエン酸の吸着による強い静電反発による分散効果が寄与しているためと考えられる。ここに NaCl を添加すると、エッジ・コーナー等の結合不飽和部分の不安定性及び面指数による表面エネルギー差が駆動力となる劣化が確認

されたが、クエン酸と異なる保護機能を有する PVP を添加することで劣化を抑制できることが示された。これは、静電反発よりも PVP 分子同士の立体障害によってナノ粒子を安定化することに起因しているためと考えられる。

## 参考文献

---

- [1] 木村啓作, 八尾浩史, 佐藤井一, ナノの本質—サイエンスからテクノロジーまで, 共立出版株式会社, **2011**
- [2] Kono, N.; Nakamura, H.; Ito, Y.; Tomita, M.; Arakawa, K. Evaluation of the impact of RNA preservation methods of spiders for de novo transcriptome assembly. *Mol Ecol Resour.* **2016**, 16, 662-672.
- [3] 小石眞純, 石井文由, ナノ粒子のはなし, 日刊工業新聞社, **2006**
- [4] 春田正毅, 化学の要点シリーズ7 ナノ粒子, 共立出版株式会社, **2013**
- [5] Fahlma, B.D. *Materials Chemistry, Springer: Mount Pleasant, Michigan*, **2007**, 1, 282-283.
- [6] Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Hutchings, G. Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles *J. Chem. Sci* **2012**, 3, 20.
- [7] Mitsudome, T.; Mikami, Y.; Mori, H.; Arita, S.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Supported silver nanoparticle catalyst for selective hydration of nitriles to amides in water. *Chem. Commun.* **2009**, 3258.
- [8] Christopher, P.; Linic, S. Engineering Selectivity in Heterogeneous Catalysis: Ag Nanowires as Selective Ethylene Epoxidation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11264.
- [9] Christopher, P.; Linic, S. Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation. *Chem. Cat. Chem.* **2010**, 2, 78.
- [10] Linic, S.; Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A. Catalytic and Photocatalytic Transformations on Metal Nanoparticles with Targeted Geometric and Plasmonic Properties. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1890–1899.
- [11] Wang, Q.; Cui, X.; Guan, W.; Zhang, L.; Fan, X.; Shi, Z.; Zheng, W. Shape-dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nanodecahedra and nanocubes. *J. Power Sources* **2014**, 269, 152–157.
- [12] Xu, R.; Wang, D. S.; Zhang, J. T.; Li, Y. D. Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 888–893.
- [13] Liu, S. B.; Tao, H. B.; Zeng, L.; Liu, Q.; Xu, Z. G.; Liu, Q. X.; Luo, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2160–2163.
- [14] Yen, C.W.; Puig, H.; Tam, J.O.; Gomez-Marquez, J.; Bosch, I.; Hamad-Schifferli, K.; Gehrke, I. Multicolored Silver Nanoparticles for Multiplexed Disease Diagnostics: Distinguishing Dengue, Yellow Fever, and Ebola Viruses. *Lab Chip*, **2015**, 15, 1638-1641.
- [15] Chen, Z.; Zhang, C.; Wu, Q.; Li, K.; Tan, L., Application of triangular silver nanoplates for colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B: Chem.* **2015**, 220, 314–317.

- [16] Li, H.; Zhu, Y.; Dong, S.; Qiang, W.; Sun, L.; Xu, D., Fast functionalization of silver decahedral nanoparticles with aptamers for colorimetric detection of human platelet-derived growth factor-BB. *Anal. Chim. Acta* **2014**, 829, 48–53.
- [17] Li, H.; Zhao, Y.; Chen, Z.; Xu, D., Silver enhanced ratiometric nanosensor based on two adjustable Fluorescence Resonance Energy Transfer modes for quantitative protein sensing. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, 87, 428–432.
- [18] Li, H.; Hu, H.T.; Xu, D., Silver Decahedral Nanoparticles-Enhanced Fluorescence Resonance Energy Transfer Sensor for Specific Cell Imaging. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 3826–3833.
- [19] Chaiyo, S.; Siangproh, W.; Apilux, A.; Chailapakul, O. Highly selective and sensitive paper-based colorimetric sensor using thiosulfate catalytic etching of silver nanoplates for trace determination of copper ions. *Anal. Chim. Acta* **2015**, 866, 75–83.
- [20] Jiang, X. C.; Yu, A. B. Silver Nanoplates: A Highly Sensitive Material toward Inorganic Anions. *Langmuir* **2008**, 24, 4300–4309.
- [21] Zhang, Q.; Li, W.; Moran, C.; Zeng, J.; Chen, J.; Wen, L. P.; Xia, Y., Seed-Mediated Synthesis of Ag Nanocubes with Controllable Edge Lengths in the Range of 30-200 nm and Comparison of Their Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11372–11378.
- [22] Rycenga, M.; Xia, X.; Moran, C. H.; Zhou, F.; Qin, D.; Li, Z.- Y.; Xia, Y., Generation of Hot Spots with Silver Nanocubes for Single-Molecule Detection by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 5473.
- [23] Wang, H.; Zheng, X.; Chen, J.; Wang, D.; Wang, Q.; Xue, T.; Liu, C.; Jin, Z.; Cui, X.; Zheng, W., Transformation from Silver Nanoprisms to Nanodecahedra in a Temperature-Controlled Photomediated Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24268-24273.
- [24] Yang, L.-C.; Lai, Y.-S.; Tsai, C.-M.; Kong, Y.-T.; Lee, C.-I; Huang, C.-L. One-Pot Synthesis of Monodispersed Silver Nanodecahedra with Optimal SERS Activities Using Seedless PhotoAssisted Citrate Reduction Method. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24292–24300.
- [25] Cardoso-Avila, P. E.; Pichardo-Molina, J. L.; Murali-Krishna, C.; Castro-Beltran, R. Photochemical transformation of silver nanoparticles by combining blue and green irradiation. *J. Nanopart. Res.*, **2015**, 17, 160.
- [26] Pietrobon, B.; McEachran, M.; Kitaev, V. Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self Assembly of These Nanorods. *ACS Nano* **2009**, 3, 21–26.
- [27] Kaviya, S.; Prasad, E. Sunlight Induced Synthesis of Reversible and Reusable Biocapped Nanoparticles for Metal Ion Detection and SERS Studies, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, 2, 699–705.
- [28] Choi, H.; Lee, S.J.; Jung, J.W.; Park, H.; Yoo, S.; Park, O.; Jeong, J.R.; Park, S.; Kim, J.Y., Multipositional Sillica-Coated Silver Nanoparticles for High-Performance Polymer Solar Cells.

- Nano Lett.* **2013**, 13, 2204-2208.
- [29] Gangishetty, M. K.; Lee, K. E.; Scott, R. W.; Kelly, T. L., Plasmonic Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells in the Red-to-Near-Infrared Region Using Triangular Core-Shell Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 11044–11051.
- [30] Honda, M.; Kumamoto, Y.; Taguchi, A.; Saito, Y.; Kawata, S., Plasmon-enhanced UV photocatalysis. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104, 061108.
- [31] da Silva, A. G. M.; Rodrigues, T. S.; Wang, J.; Yamada, L. K.; Alves, T. V.; Ornellas, F. R.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C., The Fault in Their Shapes: Investigating the Surface-Plasmon-Resonance Mediated Catalytic Activities of Silver Quasi-Spheres, Cubes, Triangular Prisms, and Wires. *Langmuir* **2015**, 31.
- [32] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (6), 467–472.
- [33] Mao, Y.; Liu, J.; Ge, J. Tuning the Transmittance of Colloidal Solution by Changing the Orientation of Ag Nanoplates in Ferrofluid. *Langmuir* **2012**, 28, 13112–13117.
- [34] 古生均 ; “アルキルアミン末端ポリエチレングリコール誘導体との相互作用を応用した金ナノ粒子の合成及び金属表面の高機能化”, 筑波大学博士論文, **2009**
- [35] Kim, Y.H.; Lee, D.K.; Kang, Y. S., Synthesis and Characterization of Ag and Ag-SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 257-258 **2005**, 273-276
- [36] Vinodgopal, K.; He, Y.; Ashokkumar, M.; Grieser, F., Sonochemically Prepared Platinum-Ruthenium Bimetallic Nanoparticles. *J. Phys. Chem B* **2006**, 110, 9, 3849-3851.
- [37] Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C.A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* **2001**, 294, 1901-1903.
- [38] Zhang, Q.; Hu, Y.; Guo, S.; Goebel, J.; Yin, Y. Seeded Growth of Uniform Ag Nanoplates with High Aspect Ratio and Widely Tunable Surface Plasmon Bands. *Nano Lett.* **2010**, 10, 5037-5042.
- [39] Aherne, D.; Ledwith, D. M.; Gara, M.; Kelly, J. M. Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2005–2016.
- [40] Xue, C.; Mirkin, C.A., pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2036-2038.
- [41] Bera, R. K.; Raj, C. R. A Facile Photochemical Route for the Synthesis of Triangular Ag Nanoplates and Colorimetric Sensing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, 270, 1–6.
- [42] Yu, H.; Zhang, Q.; Liu, H.; Dahl, M.; Joo, J. B.; Li, N.; Wang, L.; Yin, Y. Thermal Synthesis of Silver Nanoplates Revisited: A Modified Photochemical Process. *ACS Nano* **2014**, 8, 10252–10261.
- [43] Zhang, Q.; Li, N.; Goebel, J.; Lu Z.; Yin, Y., A systematic Study of the Synthesis of Silver

- Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent? *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18931-18939.
- [44] Lee, B.H.; Hsu, M.S.; Hsu, Y.C.; Lo, C.W.; Huang, C.L., A Facile Method To Obtain Highly Stable Silver Nanoplate Colloids with Desired Surface Plasmon Resonance Wavelengths. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6222-6227.
- [45] Lee, G. P.; Minett, A. I.; Innis, P. C.; Wallace, G. G., A new twist: controlled shape-shifting of silver nanoparticles from prisms to discs. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8294–8298.
- [46] Lee, G. P.; Bignell, L. J.; Romeo, T. C.; Razal, J. M.; Shepherd, R. L.; Chen, J.; Minett, A. I.; Innis, P. C.; Wallace, G. G. The Citrate Mediated Shape Evolution of Transforming Photomorphic Silver Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7807–7809.
- [47] Kim, B.-H.; Lee, J.-S. One-Pot Photochemical Synthesis of Silver Nanodisks using a Conventional Metal-Halide Lamp. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, 149–150, 678–685.
- [48] Lee, G. P.; Shi, Y. C.; Lavoie, E.; Daeneke, T.; Reineck, P.; Cappel, U. B.; Huang, D. M.; Bach, U., Light-Driven Transformation Processes of Anisotropic Silver Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, 7, 5911–5921.
- [49] An, J.; Tang, B.; Zheng, X.; Zhou, J.; Dong, F.; Xu, S.; Wang, Y.; Zhao, B.; Xu, W., Sculpturing Effect of Chloride Ions in Shape Transformation from Triangular to Discal Silver Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 15176-15182.
- [50] Lopez, I.A.; Ceballos, M.; Hernandez, G.; Acosta, L.; Gomez, I., Shape transformation from silver triangular nanoprisms to nanodisks: Raman characterization and sculpturing mechanism. *Rev. Mex. Fis.* **2015**, 61, 77-82.
- [51] Saade, J.; de Araujo, C.B. Synthesis of silver nanoprisms: A photochemical approach using light emission diodes. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 148, 1184-1193.
- [52] Zhang, Q.; Ge, J.; Pham, T.; Goebel, J.; Hu, Y.; Lu, Z.; Yin, Y. Reconstruction of Silver Nanoplates by UV Irradiation: Tailored Optical Properties and Enhanced Stability. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 121, 3568–3571.
- [53] Jiang, X. C.; Zeng, Q. H.; Yu, A. B. Thiol-frozen shape evolution of triangular silver nanoplates. *Langmuir* **2007**, 23, 2218-2223.
- [54] Tang, B.; An, J.; Zheng, X.; Xu, S.; Li, D.; Zhou, J.; Zhao, B.; Xu, W. Silver Nanodisks with Tunable Size by Heat Aging. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18361–18367.
- [55] Xiong, Y.; Siekkinen, A. R.; Wang, J.; Yin, Y.; Kim, M. J.; Xia, Y. Synthesis of silver nanoplates at high yields by slowing down the polyol reduction of silver nitrate with polyacrylamide. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2600-2602.
- [56] Ledwith, D. M.; Whelan, A. M.; Kelly, J. M. A Rapid, Straight Forward Method for Controlling the Morphology of Stable Silver Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2459–2464.
- [57] Yang, X.; Yu, Y.; Gao, Z. A Highly Sensitive Plasmonic DNA Assay Based on Triangular Silver Nanoprism Etching. *ACS Nano* **2014**, 8, 4902–4907.

- [58] Zheng, X.; Peng, Y.; Cui, X.; Zheng, W. Modulation of the shape and localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles via halide ion etching and photochemical regrowth. *Materials Letters* **2016**, 173, 88-90.
- [59] Deivaraj, T.C.; Lala, N.L.; Lee J.Y., Solvent-induced Shape Evolution of PVP Protected Spherical Silver Nanoparticles into Triangular Nanoplates and Nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 289, 402-409.
- [60] Chen, B.; Jiao, X. L.; Chen, D. R. Size-controlled and size-designed synthesis of nano/submicrometer Ag particles. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10 (8), 3378–3386.
- [61] Tang, B.; Sun, L.; Li, J.; Zhang, M.; Wang, X. Sunlight-driven synthesis of anisotropic silver nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **2015**, 260, 99.
- [62] Jiang, X. C.; Chen, C. Y.; Chen, W. M.; Yu, A. B. Role of Citric Acid in the Formation of Silver Nanoplates through a Synergistic Reduction Approach. *Langmuir* **2010**, 26, 4400–4408.
- [63] Tang, B. Xu, S.; An, J.; Zhao, B.; Xu, W. Photoinduced Shape Conversion and Reconstruction of Silver Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7025.
- [64] An, J.; Tang, B.; Ning, X.; Zhou, J.; Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W.; Corredor, C.; Lombardi, J. R. Photoinduced Shape Evolution: From Triangular to Hexagonal Silver Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 18055.
- [65] He, X.; Zhao, X. J.; Chen, Y. X.; Feng, J. Y. The evidence for synthesis of truncated triangular silver nanoplates in the presence of CTAB. *Materials Characterization* **2008**, 59, 380.
- [66] Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process. *Nano Lett.* **2003**, 3, 675.
- [67] Kelly, J.M.; Keegan, G.; Brennan-Fournet, M.E. Triangular silver nanoparticles: their preparation functionalisation and properties. *Acta Phys. Pol. A* **2012**, 122, 337–348.
- [68] Tsuji, M.; Gomi, S.; Maeda, Y.; Matsunaga, M.; Hikino, S.; Uto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Langmuir* **2012**, 28, 8845.
- [69] Rocha, T. C. R.; Winnischofer, H.; Westphal, E.; Zanchet, D. Formation Kinetics of Silver Triangular Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2885.
- [70] Wu, X.; Redmond, P. L.; Liu, H.; Chen, Y.; Steigerwald, M.; Brus, L. Photovoltage Mechanism for Room Light Conversion of Citrate Stabilized Silver Nanocrystal Seeds to Large Nanoprisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9500-9506.
- [71] Darmanin, T.; Nativo, P.; Gilliland, D.; Ceccone, G.; Pascual, C.; De Berardis, B.; Guittard, F.; Rossi, F. Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoprisms/Nanoplates Using a “Modified Polyol Process”. *Colloids Surf. A* **2011**, 395, 145–151.
- [72] Zheng, X.; Peng, Y.; Lombardi, J. R.; Cui, X.; Zheng, W. Photochemical growth of silver nanoparticles with mixed-light irradiation. *Colloid Polym. Sci.* **2016**, 394, 911-916.

- [73] Karimipour, M.; Razavi, F. S.; Molaei, M. One Pot and Room Temperature Photochemical Synthesis of Seed-Mediated Water Soluble Concentric Ag Nanoplates Without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> Injection. *Springer Plasmonics* **2017**, 1-12.
- [74] Zhang, J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A., Synthesis of Silver Nanorods by Low Energy Excitation of Spherical Plasmonic Seeds. *Nano Lett.* **2011**, 11, 2495-2498.
- [75] Rocha, T. C. R.; Zanchet, D. Structural Defects and Their Role in the Growth of Ag Triangular Nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6989-6993.
- [76] Haber, J.; Sokolov, K. Synthesis of Stable Citrate-Capped Silver Nanoprisms. *Langmuir* **2017**, 33, 10525-10530.
- [77] Kitae V.; Subedi T. Synthesis of well-defined pentagonally prismatic silver nanoparticles: role of bromide in (100) stabilization and facet preservation. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6444-6447.
- [78] Sun, Y.; Xia, Y., Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, 298, 2176.
- [79] Xia, Y.; Xia, X.; Peng, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7947–7966.
- [80] Lin, Z.-W.; Tsao, Y.-C.; Yang, M.-Y.; Huang, M. H. Seed Mediated Growth of Silver Nanocubes in Aqueous Solution with Tunable Size and Their Conversion to Au Nanocages with Efficient Photothermal Property. *Chem. - Eur. J.* **2016**, 22, 2326–2332.
- [81] Zhou, S.; Li, J.; Gilroy, K. D.; Tao, J.; Zhu, C.; Yang, X.; Sun, X.; Xia, Y. Facile Synthesis of Silver Nanocubes with Sharp Corners and Edges in an Aqueous Solution. *ACS Nano* **2016**, 10, 9861–9870.
- [82] Wiley, B. J.; Chen, Y.; McLellan, J. M.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Ginger, D. S.; Xia, Y. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice. *Nano Lett.* **2007**, 7, 1032–1036.
- [83] Zhang, Q.; Moran, C. H.; Xia, X.; Rycenga, M.; Li, N.; Xia, Y. Synthesis of Ag Nanobars in the Presence of Single-Crystal Seeds and a Bromide Compound, and Their Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties. *Langmuir* **2012**, 28, 9047– 9054.
- [84] Zhang, J.; Mark, R.L.; Mirkin, C.A., Photomediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids and Prisms: The Effect of pH and BSPP. *J. AM. CHEM. SOC.* **2010**, 132, 12502-12510.
- [85] Wiley, B. J.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Yin, Y.; Xia, Y., Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds. *Nano Lett.* **2006**, 6, 765.
- [86] Pietrobon, B.; Kitaev, V., Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 5186-5190.
- [87] Zheng, X.; Zhao, D.; Guo, D.; Tang, B.; Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W., Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength. *Langmuir* **2009**, 25, 3802-3807.



- [88] Stamplescoskie K. G.; Scaiano J. C., Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *J. AM. CHEM. SOC.* **2010**, 132, 1825-1827.
- [89] Wang, H.; Cui, X.; Guan, W.; Zheng, H.; Wang, Z.; Wang, Q.; Xue, T.; Liu, C.; Singh, D. J.; Zheng, W., Kinetic Effects in the Photomediated Synthesis of Silver Nanodecahedra and Nanoprisms: Combined Effect of Wavelength and Temperature. *Nanoscale* **2014**, 6, 7295.
- [90] Ye, S.; Song, J.; Tian, Y.; Chen, L.; Wang, D.; Niu, H.; Qu, J. Photochemically Grown Silver Nanodecahedra with Precise Tuning of Plasmonic Resonance. *Nanoscale* **2015**, 7, 12706–12712.
- [91] Gao, Y.; Jiang, P.; Song, L.; Wang, J.X.; Liu, L.F.; Liu, D.F.; Xiang, Y. J.; Zhang, Z. X.; Zhao, X. W.; Dou, X.Y., Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction. *J. Cryst. Growth* **2006**, 289, 376.
- [92] Tsuji, M.; Ogino, M.; Matsuo, R.; Kumagae, H.; Hikino, S.; Kim, T.; Yoon, S. H., Stepwise Growth of Decahedral and Icosahedral Silver Nanocrystals in DMF. *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 296.
- [93] Henglein, A.; Giersig, M. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9533.
- [94] Iwakoshi, A., Application of metal nanoparticles to paint colorants. *Techno-Cosmos* **2008**, 21, 32-38.
- [95] Jiang, P.; Li, S.-Y.; Xie S.-S.; Gao, Y.; Song, L. Machinable Long PVP-Stabilized Silver Nanowires. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4817.
- [96] Zhang, P.; Wyman, I.; Hu, J.; Lin, S.; Zhong, Z.; Tu, Y.; Huang, Z.; Wei, Y. Silver Nanowires: Synthesis Technologies, Growth Mechanism and Multifunctional Applications. *Mater. Sci. Eng., B* **2017**, 223, 1– 23.
- [97] Liang, H., Yang, H., Wang, W., Li, J., and Xu, H. High-Yield Uniform Synthesis and Microstructure-Determination of Rice-Shaped Silver Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6068– 6069.
- [98] 岡本隆之, 梶川浩太郎, プラズモニクスー基礎と応用, 講談社, **2010**
- [99] Yang, W.; Schatz, G.C.; Duynes R.P.V., Discrete Dipole Approximation for Calculating Extinction and Raman Intensities for Small Particles with arbitrary Shapes. *J. Chem. Phys.* **1995** 103, 3, 869.
- [100] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.
- [101] Shuford, K. L.; Ratner, M. A.; Schatz, G. C. Multipolar excitation in triangular nanoprisms. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 114713-1–114713-8.

- [102] 寺西利治, 鳥本司, 山田真実, ナノ学会編シリーズ: 未来を創るナノ・サイエンス&テクノロジー 第三巻 ナノコロイド, 株式会社近代科学社, **2014**
- [103] 加藤昭夫, 荒井弘通, 超微粒子その化学と機能, 朝倉書店, **1993**
- [104] Lamer, V.K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J.Am. Chem. Soc.* **1950** 72, 4847-4854.
- [105] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S.E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009** 48, 60-103.
- [106] Elechigurra, J.L.; Reyes-Gasga, J.; Yacaman, M.J. The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *J.Mater. Chem.* **2006**, 16, 3906-3919.
- [107] Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspension. *Nature* **1973** vol. 241, no.105, pp.20-22.
- [108] Sun, Y.; Mayers, B.; Herricks, T.; Xia, Y., Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence. *Nano Lett.*, **2003**, Vol.3, No.7.
- [109] Murshid, N.; Kitaev, V., Role of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and other sterically protecting polymers in selective stabilization of {111} and {100} facets in pentagonally twinned silver nanoparticles. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 1247-1249.
- [110] Tanimoto, H.; Ohmura, S.; Maeda, Y. Size-Selective Formation of Hexagonal Silver Nanoprisms in Silver Citrate Solution by Monochromatic-Visible-Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15819-15825.
- [111] Tanimoto, H.; Hashiguchi, K.; Ohmura, S. Growth Inhibition of Hexagonal Silver Nanoplates by Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 19318-19325.
- [112] 前田芳孝 ; “光照射還元による形態制御した銀ナノ粒子の作製”, 筑波大学修士論文, **2010**
- [113] 大村悟 ; “クエン酸銀水溶液の光還元による六角板銀ナノ粒子形成機構”, 筑波大学修士論文, **2013**
- [114] 橋口和弘 ; “光による形態制御した銀ナノ粒子の作製”, 筑波大学修士論文, **2015**
- [115] 神谷真史 ; “光照射クエン酸銀水溶液中に形成される銀ナノ粒子の前駆状態”, 筑波大学卒業論文, **2016**
- [116] Sherry, L. J.; Jin, R.; Mirkin, C. A.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P., Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* **2006**, 6, 9, 2060.
- [117] Gorup, L. F.; Longo, E.; Leite, E. R.; Camargo, E. R. Moderating Effect of Ammonia on Particle Growth and Stability of Quasi-Monodisperse Silver Nanoparticles Synthesized by the Turkevich Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 360, 355-358.

- [118] El Badawy, A. M.; Luxton, T. P.; Silva, R. G.; Scheckel, K. G.; Suidan, M. T.; Tolaymat, T. M. Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticles suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (4), 1260– 1266
- [119] Djokić, S. Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2008**, 436458.
- [120] Thio, B. J. R.; Montes, M. O.; Mahmoud, M. A.; Lee, D.; Zhou, D.; Keller, A. A. Mobility of Capped Silver Nanoparticles under Environmentally Relevant Conditions *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 6985– 6991.

# 研究業績

---

## A. 発表論文リスト

- (1) Tanimoto, H.; **Hashiguchi, K.**; Ohmura, S. Growth Inhibition of Hexagonal Silver Nanoplates by Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 19318-19325.
- (2) **Hashiguchi, K.**; Kamiya, M.; Tanimoto, H. Visible-Light-Assisted Silver Ion Reduction through Silver Diammine and Citrate Aggregation, and Silver Nanoparticle Formation. *Mater. Trans.* **2018**. *Accepted*
- (3) **Hashiguchi, K.**; Ichikawa, H.; Tanimoto, H. Stability of Silver Hexagonal Nanoplates prepared by Silver Citrate Solution Photoreduction Method. *In preparation*

## B. 学会発表リスト

- (1) **橋口和弘**、谷本久典、水林博  
照射光エネルギーによる光還元六角板銀ナノ粒子の形態変化  
日本金属学会講演(2013年9月、金沢大学)、S4-10
- (2) **橋口和弘**、鈴木孝侑、谷本久典、水林博、高木秀彰、清水伸隆  
光照射クエン酸銀水溶液の状態変化に対するX線小角散乱測定  
日本金属学会講演(2014年3月、東京工業大学)、20
- (3) **橋口和弘**、谷本久典、水林博、高木秀彰、清水伸隆  
紫外及び可視光照射したクエン酸銀水溶液のX線小角散乱測定  
日本金属学会講演(2014年9月、名古屋大学)、S2-14
- (4) **橋口和弘**、谷本久典、水林博  
溶液濃度が光照射クエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子の形態に及ぼす影響  
日本金属学会講演(2015年3月、東京大学)、217

- (5) 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博  
光照射クエン酸銀水溶液中で形成される銀ナノ粒子形態の溶液濃度依存性  
日本金属学会講演(2015年9月、九州大学)、76
- (6) 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博  
光照射クエン酸銀水溶液中銀ナノ粒子形態に及ぼす界面活性剤の影響  
日本金属学会講演(2016年3月、東京理科大学)、421
- (7) 橋口和弘、神谷真史、竹内啓祐、佐藤隆洋、谷本久典、高木秀彰、清水伸隆  
光照射クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子の前駆状態  
PF研究会「徹底討論！小角散乱の魅力～基礎・応用・産業利用」(2016年3月、高エネ  
ルギー研究機構)、ポスターセッション
- (8) 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博  
クエン酸銀水溶液光還元法で作製された六角板銀ナノ粒子の安定性  
日本金属学会講演(2016年9月、大阪大学)、S4.17
- (9) 神谷真史、橋口和弘、谷本久典、水林博、高木秀彰、清水伸隆  
光照射クエン酸銀水溶液中に形成される六角板銀ナノ粒子の前駆状態  
日本金属学会講演(2016年9月、大阪大学)、S4.18
- (10) 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博  
光照射クエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子形成機構と形態  
日本金属学会講演(2017年3月、首都大学東京)、S2.6
- (11) 橋口和弘、神谷真史、谷本久典、水林博  
光照射クエン酸銀水溶液中の銀ナノ粒子の形態に及ぼす照射光エネルギー  
日本金属学会講演(2017年9月、北海道大学)、S5.15
- (12) 神谷真史、橋口和弘、谷本久典、水林博  
光照射クエン酸銀水溶液中に形成される六角板銀ナノ粒子の前駆体の探索  
日本金属学会講演(2017年9月、北海道大学)、S5.16

(13) **K. Hashiguchi**, M. Kamiya, H. Tanimoto, H. Takagi, N. Shimizu

Formation Mechanism of Silver Hexagonal Nanoplates Formed in Silver Citrate Solution by Visible Light Irradiation.

国際シンポジウム”Future Earth”エネルギー課題に資する新奇なナノ物質・触媒・表面 —その場&オペランド XAFS 及び X 線手法による物質研究、キャラクタリゼーション及びイメージング— (2017 年 10 月、電気通信大学)、2P-11

# 謝辞

---

本研究を遂行するに当たり、多くのご支援とご指導を賜りました指導教員である筑波大学数理物質系物質工学域、谷本久典准教授に心より深く感謝と御礼を申し上げます。谷本先生には金属ナノ材料という大変興味深い研究分野を教えて頂き、多くの活発な議論や適切な助言をして頂きました。そして、谷本先生の温かい人柄は私にとって大きな心の支えとなりました。

また、谷本先生には、研究に関する議論だけでなく、多くの哲学的な問題提起も頂きました。特に、「文明は科学技術により発達したが、果たして文化は進化したのか。」というお言葉は、私の琴線に触れました。私は、余暇によくこれに関して熟考しました。私の出した一つの答えとしては、“文明が発達し、多くの情報を容易に得ることができるようになった。それ故に、様々な文化的交流も可能となった。しかしながら、多様性の存在を容易に認識する事が可能となったところで、多様性を受容し、人類全体を良い方向へと導くことができるかどうかは我々人間の哲学とそれに伴う行動にかかっている。我々の課題は、今後も継続して科学や技術の進歩に寄与し続けることによって、哲学の最大のテーマである「我々人類にとっての幸せとは何か」という問いに対する普遍的な答えに辿り着く事である。”ということです。

平成20年度に筑波大学をご退職された水林博博士にはご多忙中にもかかわらず多くの貴重なご助言を頂戴し、厚くお礼申し上げます。

透過型電子顕微鏡観察を行うにあたり、筑波大学数理物質科学研究科、榎本・池沢研究室、大塩研究室にご助力頂き深く感謝致します。

X線小角散乱測定の研究を遂行するにあたり、高エネルギー研究機構、高木秀彰博士、清水伸隆博士には多大なご協力頂きましたことを心より御礼申し上げます。

試料作製に用いる超純水を頂戴していた筑波大学数理物質科学研究科山部・蓮沼研究室には深く御礼申し上げます。

筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻、神谷真史さん、研究生の市川大晶さんには共に実験をしていただき、多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

研究を引き継ぐにあたって丁寧なご指導を頂きました大村悟さん(スズキ)に深く感謝致します。

筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子工学専攻の席特日格楽さん、池上哲生さん、岡崎俊樹さん、鈴木竜馬さん、手塚智樹さん、筑波大学理工学群応用理工学類の佐藤広也さん、荻部風太さんには研究生生活における様々なご協力をしていただきました。感謝致します。新井大二朗さん(日立建機)、木村高敏さん、鈴木孝侑さん(三菱日立ツール)、猪田健登さん(マツダ)、竹内啓祐さん(デンソー)、佐藤隆洋さん(日産自動車)、平川駿さん、

服部拓也さん(マツダ)、新井隼介さんをはじめとする谷本研究室の卒業生の方々には研究生  
活において、私の強い支えとなって頂いたことを心より感謝致します。

最後に、学生生活を支援してくださった両親、そして姉に対して深く感謝の意を表しま  
す。

2018年2月

筑波大学大学院 数理物質科学研究科

物性・分子工学専攻

橋口 和弘